1959 NOV 16

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

Т. XXIII №10

1959

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXIII 1959 № 10

ОКТЯБРЬ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Чл.-корр. АН СССР Б. С. Джелепов (главный редактор),
д-р физ.-мат. наук П. А. Бажулин (зам. главного редактора),
канд. физ.-мат. наук Ю. В. Хольнов (зам. главного редактора)

Председатель Оргкомитета XII Всесоюзного совещания по спектроскопии
д-р физ.-мат. наук С. Л. Мандельштам

Материалы XII Всесоюзного совещания по спектроскопии под общей редакцией
канд. хим. наук В. Т. Алексаняна и канд. физ.-мат. наук Х. Е. Стерина

Технический редактор *Е. К. Барташевич*

Адрес редакции: Москва, Б — 64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-10038 Подписано к печати 16/X-1959 г. Тираж 2975 экз. Заказ 2166
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 3,25 Печ. л. 8,90 Уч.-изд. л. 8,8

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы

XII Всесоюзного совещания по спектроскопии

(Москва, 19—26 ноября 1958 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Б. ЛЕ

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ СПЕКТРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ ТАТАРИИ

При помощи спектров комбинационного рассеяния света был изучен индивидуальный углеводородный состав семи проб бензинов с концом кипения 150° из нефтей Ромашкинского (девон) и Бавлинского (девон и нижний карбон) месторождений Татарской АССР [1—4]. Все бензины исследованы комбинированным методом [5—6].

В настоящей работе сделана попытка установить некоторые закономерности распределения групп углеводородов в бензине.

Углеводородный состав бензинов

Нами исследовался углеводородный состав бензинов из различных горизонтов по геологическому разрезу (газообразные углеводороды не учитывались). Результаты анализа в весовых процентах приведены в табл. 1.

Таблица 1*

Углеводороды	Сталиногорский горизонт нижнего карбона C_I^{2stal}	Кыновская свита франского яруса верхнего девона D_0	Пашийская свита франского яруса верхнего девона D_I			Живетский ярус среднего девона D_{III}	
	1*	2	3	4	5	6	7
Парафины нормальные	29,0	27,9	31,7	27,4	28,2	27,3	32,4
Парафины разветвленные	35,1	30,9	27,4	29,9	30,2	23,6	26,7
Циклопентаны	7,9	8,8	7,0	9,7	7,7	7,8	6,4
Циклогексаны	8,6	10,0	9,9	10,0	11,0	13,5	12,1
Ароматические	2,2	3,7	5,0	4,7	5,4	5,9	5,7
Плотность нефти	0,8900	0,8614	0,8490	0,8694	0,8619	0,8400	0,8400
Процент серы в нефти	2,8	1,43	1,23	1,67	1,43	0,9	0,9

* Номера столбцов соответствуют номерам проб бензина.

Из данных табл. 1 видно следующее.

Наименьшее содержание изопарафинов имеет место в нефти D_{III}, наибольшее — в нефти C_I^{2stal}. Количество изопарафинов находится также в прямой зависимости от содержания серы в нефти. Действительно, отношение содержаний серы в горизонтах D_{III}, D_I, D_0 и C_I^{2stal} равно 1 : 1,3 : 1,6 : 3,1, а отношение количеств изопарафинов в тех же горизонтах равно 1 : 1,1 : 1,3 : 1,4, т. е. также возрастает, хотя и несколько медленнее. Наблюдается также прямая зависимость между содержанием изопарафинов и плотностью нефти.

Содержание циклогексановых и ароматических углеводородов уменьшается с переходом от нижележащих горизонтов к вышележащим.

Распределение углеводородов в зависимости от их строения

Можно отметить ряд интересных особенностей, наблюдающихся во всех исследованных нами бензинах (независимо от месторождения, глубины залегания и горизонтов). Распределение изопарафинов приведено в весовых процентах на бензин в табл. 2.

Таблица 2*

Углеводороды	1	2	3	4	5	6	7
2-Метилпентан	4,77	4,78	3,69	5,41	5,18	6,40	6,64
3-Метилпентан	3,21	2,91	1,78	2,59	2,88	1,93	2,06
2-Метилгексан	2,21	1,68	2,43	2,53	1,98	1,78	1,34
3-Метилгексан	4,28	3,57	3,61	3,65	3,46	2,98	2,87
2-Метилгептан	2,79	2,68	2,99	3,54	3,38	2,82	2,58
3-Метилгептан	1,08	1,01	1,30	1,34	0,89	0,92	0,91
2-Метилоктан	0,72	0,60	0,66	0,72	0,86	0,72	0,61
3-Метилоктан	0,96	0,60	0,65	0,81	0,91	0,72	1,02

* Номера проб бензина согласно табл. 1.

Среди парафинов изостроения преобладают углеводороды с одним третичным атомом углерода в цепи. При этом углеводороды с нечетным числом углеродных атомов в прямой цепи имеют CH_3-группу преимущественно при втором углеродном атоме, а с четным — при третьем.

Содержание монозамещенных нафтенов и бензолов уменьшается с удлинением алкильных радикалов (табл. 3).

Таблица 3*

Углеводороды	1	2	3	4	5	6	7
Циклопентан	0,28	0,42	0,43	0,28	0,40	0,32	0,31
Метилциклопентан	1,53	1,18	1,83	1,56	1,39	1,58	1,62
Этилциклопентан	0,54	0,64	0,68	0,78	0,59	0,77	0,30
н-пропилциклопентан	0,15	0,13	0,30	0,31	0,39	0,17	0,11
Циклогексан	0,75	0,61	1,27	1,04	1,09	1,88	1,49
Метилциклогексан	2,43	2,14	3,07	2,88	3,34	4,43	3,55
Этилциклогексан	0,93	0,91	0,74	0,83	0,83	1,47	1,13
н-пропилциклогексан	0,07	0,10	0,10	0,10	0,07	0,11	0,10
Бензол	0,20	0,37	0,67	0,44	0,64	0,49	0,63
Метилбензол	0,68	1,09	1,70	1,62	1,73	1,79	1,74
Этилбензол	0,31	0,68	0,62	0,65	0,82	1,26	0,79

* Номера проб бензина согласно табл. 1.

Аналогичные закономерности наблюдаются в большинстве бензинов из других месторождений Советского Союза [7—10]. Объяснение их — задача дальнейших исследований, которые, по-видимому, потребуют привлечения дополнительного экспериментального материала.

Химический институт Казанского филиала
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Урманчеев Ф. А., Робинзон Е. А., Одинцов М. Г., Кашаев С.-Х. Г., Ле Б., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., *6*, 711 (1957).
2. Урманчеев Ф. А., Робинзон Е. А., Кашаев С.-Х. Г., Ле Б., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., *3*, 324 (1958).
3. Робинзон Е. А., Гришина О. Н., Мухамедова Л. А., Урманчеев Ф. А., Измаилов Р. И., Ле Б., Кашаев С.-Х. Г. и др., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Отд. хим. н., *4*, 93 (1957).
4. Урманчеев Ф. А., Измайлов Р. И., Ле Б., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., (1961).
5. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., *2*, 100 (1951).
6. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М., Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов.— Изд. АН СССР, 1956.
7. Казанский Б. А. и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 266, 278, 456, 865, 1053, 1954.
8. Топчиев А. В. и др. Докл. АН СССР, **103**, 1034 (1955).
9. Гальперн Г. Д., Шишкина М. В., Шецко М. И.,Тр. Ин-та нефти АН СССР, **10**, 59 (1957).
10. Топчиев А. В. и др., Химия и технология топлива, *2*, 9; *3*, 8 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. Т. АЛЕКСАНЯН, Х. Е. СТЕРИН и С. А. УХОЛИН

АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Спектры комбинационного рассеяния широко используются у нас в лаборатории для анализа естественных углеводородных смесей, главным образом узких фракций бензинов. Распространение метода на более высококипящие фракции наталкивается на значительные затруднения. Это относится, в первую очередь, к парафино-циклопентановым фракциям, где сколько-нибудь ясный результат может быть получен только в интервале до 150°. Гораздо более детально могут быть изучены смеси ароматических углеводородов, по крайней мере до 200° [1].

Аналитические работы лаборатории Комиссии по спектроскопии в тесном контакте с Лабораторией каталитического синтеза Института органической химии АН СССР идут по двум направлениям: первое — исследование спектров индивидуальных углеводородов разных классов; второе — анализ углеводородных смесей, в том числе продуктов различных реакций. Необходимо отметить, что успех получения правильной картины реакции часто зависит от тщательности подготовки проб для оптического исследования и точности имеющихся спектральных данных—частот и интенсивностей.

Каталитическая циклизация *н*-октана с образованием гомологов циклопентана

Ранее было показано [2], что парафиновые углеводороды в присутствии платинового катализатора могут циклизоваться с образованием пятичленного кольца. При этом, предполагая, что реакция протекает без какой-либо изомеризации или крекинга исходного углеводорода, можно было предсказать, какие гомологи циклопентана должны получиться. Например, в результате циклизации изооктана должен получиться 1,1,3-триметилциклопентан.

Предварительное исследование *н*-октана показало, что он циклизуется с образованием 1-метил-2-этилциклопентана и *н*-пропилциклопентана. Для идентификации первого углеводорода были использованы не совсем надежные спектры из таблиц Ландольта — Бернштейна.

Повторная работа была выполнена более точно. Для оптического исследования получены тщательно разогнанные узкие фракции парафино-нафтеновой части катализата (объемом не менее 2,2 см^3), а также чистые цис- и транс-1-метил-2-этилциклопентаны.

В нижекипящих фракциях найден транс-1-метил-2-этилциклопентан (~1,4% на весь катализат). В последних фракциях и в остатке от разгонки найден *н*-пропилциклопентан (также ~1,4% на весь катализат). Обнаружен достаточно определенно также 4-метилгептан, образовавшийся, по-видимому, путем гидрогенолиза *н*-пропилциклопентана.

Найденная в спектре остатка от разгонки узкая яркая линия 762 см$^{-1}$ предположительно приписана пенталану (спектр его неизвестен), который мог бы образоваться при вторичной циклизации *н*-пропилциклопентана или 1-метил-2-этилциклопентана. Некоторым подтверждением этого предположения служит тот факт, что в спектре катализата *н*-пропилциклопентана найдена та же линия.

Гомогенное деструктивное гидрирование тетралина при высоких давлениях водорода

Согласно предложенному ранее [3] механизму гомогенного деструктивного гидрирования ароматических углеводородов при высоких давлениях водорода, в случае тетралина одним из продуктов реакции должен быть *н*-бутилбензол. По опубликованным же экспериментальным данным имеет также место изомеризация тетралина в метилиндан. В настоящем исследовании получены более точные сведения о составе продуктов реакции и предложена общая схема превращений тетралина в изученных условиях (температура 440÷462°, давление до 1200 атм).

В продуктах реакции с температурой кипения 136,1÷183,9° найдены следующие углеводороды: этилбензол — 16%, изопропилбензол — 9%, *н*-пропилбензол—10%, втор. бутилбензол — 12%, *н*-бутилбензол — 43%, индан — 4%, α-метилиндан — 2÷4%, а также в незначительных количествах ($\leqslant 1\%$) *о*-ксилол, 1-метил-2-этилбензол, транс-декалин, 1-метил-2-изопропилбензол, 1-метил-2-*н*-пропилбензол. В более высококипящей фракции (185÷190°) был найден в качестве основного компонента α-метилиндан, а также *н*-бутилбензол, β-метилиндан (5÷10%) и транс-декалин (1÷3%).

Специальными опытами было установлено, что процессы изомеризации тетралина в α-метилиндан и деструктивного гидрирования тетралина с образованием *н*-бутилбензола протекают параллельно.

В результате предложена следующая общая схема процесса (см. рисунок). Эта схема не включает ряда деталей.

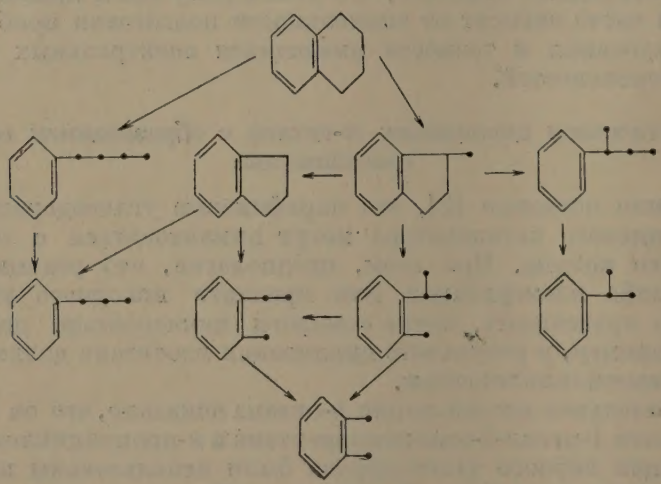


Схема деструктивного гидрирования и изомеризации тетралина по данным спектроскопического исследования

При выполнении настоящего исследования были специально изучены спектры α- и β-метилиндана (последний, по-видимому, впервые).

Цитированная литература

1. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Алексанян В. Т., Була, нова Т. Ф., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Платэ А. Ф., Стерин Х. Е., Ухолин С. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 704 (1954).
2. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Лоза Г. В., Кузнецова И. М. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Изв. АН СССР. Отд. химич. н., *6*, 1071 (1959).
3. Гаврилова А. Е., Гоникберг М. Г., Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Изв. АН СССР, Отд. химич. н., *8*, 981 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Н. КИСЛИНСКИЙ и А. А. ПЕТРОВ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{24}*

Были получены и исследованы спектры комбинационного рассеяния девяти углеводородов C_{24}, содержащих фенильные и циклогексильные кольца. Синтез и свойства этих соединений были описаны ранее [1].

В табл. 1 даны некоторые их параметры.

Все углеводороды были разогнаны на вакуумной колонке эффективностью 16 теоретических тарелок и подвергнуты затем хроматографической очистке на силикагеле. В настоящее время производится определение степени их чистоты. Для получения спектров во всех случаях брались фракции с постоянным показателем преломления.

Спектры получены на трехпризменном спектрографе ИСП-51. Волновые числа линий определялись по дисперсионной кривой по результатам измерений негативов на компараторе ИЗА-2. Интенсивности линий оценивались визуально в десятибалльной шкале **. Поскольку температуры кипения данных углеводородов весьма высоки, образцы не очищались перегонкой в рассеивающих сосудах. Для снижения интенсивности фона съемка спектров во всех случаях производилась при нагреве образца до 160÷170°. Для этого горизонтальная (рабочая) часть трубки с образцом

Таблица 1

Физические свойства исследованных углеводородов

№ п/п	Углеводороды	$T_{кип}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20}
I	1-фенил-3-гексил-6-циклогексилгексан	211 (5) *	1,4971	0,8923
II	1-фенил-1-циклогексилдодекан	206 (4)	1,4990	0,8960
III	1,1-дифенилдодекан	208 (4)	1,5241	0,9248
IV	1,5-дифенил-3-гептилпентан	210 (4)	1,5219	0,9233
V	7-фенилоктадекан	191 (1)	1,4800	0,8528
VI	2,11-дифенилдодекан	200 (4)	1,5219	0,9244
VII	1,1-дициклогексилдодекан	205 (4)	1,4803	0,8758
VIII	7-циклогексилоктадекан	201 (2)	1,4635	0,8347
IX	2,11-дициклогексилдодекан	196 (4)	1,4802	0,8759

* В скобках указано давление в мм рт. ст.

вставлялась в осветителе спектрографа в коаксиальную стеклянную трубку, закрытую с одного конца стеклянным окошком и снабженную внутри обогревающей спиралью. Данные для каждого спектра были получены по двум снимкам.

Изучение этих спектров позволяет сделать следующие выводы.

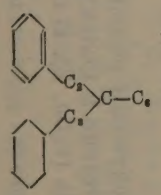
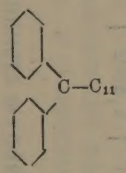
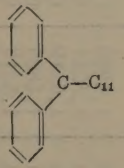
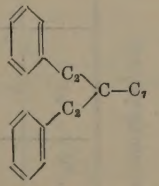
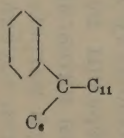
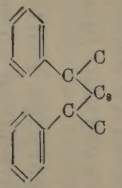
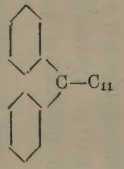
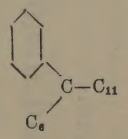
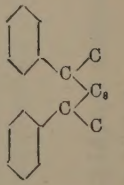
1. На спектрах отчетливо отражается присутствие в молекуле углеводорода фенильного или циклогексильного кольца (табл. 2). В первом слу-

* В экспериментальной части спектрального исследования принимала ближайшее участие М. С. Лентовская.

** В дальнейшем они будут определены инструментальным фотометрированием.

Таблица 2

Некоторые характеристические линии в спектрах исследованных углеводородов

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
								
623 (1,5)	620 (1,5)	618 (3)	623 (4)	621 (1)	621 (3)	—	—	—
1000 (10)	1000 (10)	1000 (12)	1002 (15)	1000 (9)	999 (12)	—	—	—
1029 (7)	1032 (7)	1028 (6)	1030 (7)	1027 (4)	1027 (6)	1034 (4)	1029 (2)	1032 (5)
1155 (0,5)	1154 (0,5)	1155 (2)	1157 (1)	1155 (0,5)	1157 (1)	1151 (0)	1148 (0)	1153 (0,5)
1185 (0,5)	1185 (1)	1185 (3ш)	1181 (0,5)	1188 (1)	1181 (2)	1179 (0)	1186 (0)	1187 (0,5)
1202 (2)	1194 (2)	—	1201 (6)	1199 (2)	1199 (2)	1197 (0)	—	—
1267 (1,5)	1261 (1,5)	1260 (0)	—	—	1265 (0)	1271 (3)	1267 (1)	1266 (4)
1346 (0)	1344 (0)	1344 (0)?	1347 (0)?	1347 (0)	1341 (0)	1345 (1,5ш)	1348 (0,5)	1346 (1д)
1572 (0)	1580 (0)	1579 (0,5)	1581 (0,5)	1581 (0)	1579 (0,5)	—	—	—
1603 (5)	1602 (5)	1598 (6)	1603 (8)	1604 (4)	1602 (6)	—	—	—
3065 (4)	3064 (4)	3064 (10)	3063 (10)	3067 (4)	3063 (10)	—	—	—

чае появляются все характеристические линии монозамещенных бензола: 621, 1002, 1031, 1156, 1182, 1205 и 3065 $см^{-1}$ [2, 3], а также линии валентных антисимметричных колебаний бензольного кольца ~ 1580 и ~ 1603 $см^{-1}$. При наличии циклогексильного кольца наблюдаются его характеристичные линии : 1029, 1158, 1267 и 1348 $см^{-1}$ [4]. В спектре 1,1-дифенилдодекана ароматическая линия 1205 $см^{-1}$ отсутствует, возможно совместившись с другой характеристичной линией ароматики (1185 $см^{-1}$), интенсивность и ширина которой заметно выше, чем в спектрах других исследованных углеводородов. Линии в области 750÷900 $см^{-1}$, представляющие валентные полносимметричные колебания циклогексильного кольца и радикала при нем [4], имеют весьма небольшую интенсивность (0÷1), за исключением одного случая (2,11-дициклогексилдодекан), где имеется линия 771 (4).

2. Даже по визуально оцененным интенсивностям наиболее ярких линий, характеризующих фенильное и циклогексильное кольца, можно сделать заключение о числе этих колец в данной молекуле. Табл. 2 иллюстрирует сказанное. В ней интенсивности линий углеводорода I оценены в десятибалльной шкале, а у остальных углеводородов выражены по сравнению с первым *. Таблица показывает заметное повышение интенсивностей линий 621, 1603, 3065 и 1267 $см^{-1}$ в тех случаях, когда одно фенильное или, соответственно, циклогексильное кольцо в молекуле заменено двумя. Слабее этот эффект выражен для линии 1002 $см^{-1}$ вследствие ее сильного почернения на негативах. На линии 1031 $см^{-1}$ явление маскируется в ряде случаев тем, что эта линия характеристична и для фенильного и для циклогексильного кольца. Однако при сравнении между собой спектров молекул, имеющих одно и два одинаковых кольца (углеводороды III, IV, V, VI и, соответственно, VII, VIII, IX), мы видим заметные различия интенсивностей и для этой линии. Линии 1156, 1182, 1205 и 1348 $см^{-1}$ слишком слабы для надежного сравнения при визуальной оценке интенсивностей.

3. Характеристические линии третичных С-атомов, а также линии колебаний углеродной цепочки, которые отмечает у парафинов Сущинский [4, 5], выражены весьма неясно: они очень слабы (0÷1) и притом обнаруживаются не во всех случаях. Эти линии, вообще довольно слабые по сравнению с ароматическими и циклогексильными, видимо, маскируются фоном спектра. Таким образом, наличие в исследованных соединениях характеристических структурных элементов парафинов не может быть подтверждено исследованием их спектров комбинационного рассеяния.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Сергиенко С. Р., Квитковский Л. Н., Цедилина А. Л., Петров А. А., Докл. АН СССР, **120**, *3*, 541 (1958).
2. Казанский Б. А., Ландсберг Г. С., Александян В. Т., Буланова Т. Ф., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Платэ А. Ф., Стерин Х. Е., Ухолин С. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, *6*, 704 (1954).
3. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М., Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов.— Изд. АН СССР, М., 1956.
4. Сущинский М. М., Диссертация.— ФИАН, М., 1957.
5. Сущинский М. М., Бажулин П. А., Успехи физ. наук, 63, вып. 2, 301 (1957).

* Оценки и сравнение выполнены на двойном спектропроекторе ДСП-1.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. МИНЦ и З. КЭНЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОГО УРАНИЛА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Одной из основных задач нашей лаборатории является исследование структуры растворов электролитов и взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. С этой целью мы применяем наряду с другими также и метод комбинационного рассеяния, при помощи которого нами проведены исследования изменения структуры азотной кислоты под влиянием кислотности среды, исследования резонансного комбинационного рассеяния и др. В последнее время мы начали изучение концентрационной зависимости параметров линий комбинационного рассеяния в растворах электролитов. В настоящей работе изложены предварительные результаты, полученные нами в этой области.

Одна из исследованных систем — раствор азотнокислого уранила в воде. Известно, что ион уранила в растворах сильно взаимодействует с молекулами растворителя, образуя комплексы. В литературе имеются данные по колебательным частотам иона уранила [1—4], согласно которым в спектре комбинационного рассеяния имеется сильная линия 860 $см^{-1}$ полносимметричного колебания, слабая линия 210 $см^{-1}$ деформационного колебания и линия 930 $см^{-1}$ асимметричного колебания UO_2^{2+}. Представляло интерес исследовать концентрационную зависимость параметров этих линий.

Параметры линии UO_2^{2+} 860 $см^{-1}$ в спектрах водных растворов $UO_2(NO_3)_2$

Раствор	$UO_2^{2+}:NO_3^-:H_2O$	Молярная интегральная интенсивность 1_∞	Ширина линии, $см^{-1}$	Степень деполяризации
0,41 *M*	1 : 2 : 133	98	9	
0,93 *M*	1 : 2 : 55	100 *	8	0,18
1,83 *M*	1 : 2 : 27	119	11	0,15
2,44 *M*	1 : 2 : 19	126	12	
0,94 *M* + + $LiNO_3$ 3*M*	1 : 5 : 50	116	10	0,16
0,75 *M* + + $LiNO_3$ 6*M*	1 : 10 : 57	130	11	0,16

* Выбрана в качестве стандарта.

Исследование спектров проводилось фотографическим методом на спектрографе ИСП-51; применялись пластинки Агфа Раман Орто. Спектры возбуждались зеленой линией ртути в одноламповом эллиптическом осветителе с лампой ПРК-2. Фотометрирование пластинок производилось на микрофотометре МФ-2. Интегральная интенсивность и ширина линий определялась по контуру методом, описанным в [5]. Степень деполяризации измерялась при помощи двух взаимно перпендикулярных поляроидных пленок, помещенных перед щелью спектрографа. Отсчеты велись по градуировочному графику, составленному по табличным данным по степени деполяризации линий четыреххлористого углерода и циклогексана.

Дисперсия в исследуемой области спектра составляла 234 $см^{-1}$ $мм^{-1}$, аппаратная функция — 4,7 $см^{-1}$, спектральная ширина щели — 6,5 $см^{-1}$.

Концентрация уранил-ионов определялась весовым методом, осаждением *о*-оксихинолином [6]; концентрация нитрат-ионов определялась нитрометрически [7]; концентрация воды рассчитывалась по измеренным плотностям растворов. Как показали специальные измерения на спектрофото-

метре «Юникам», ни один из исследуемых растворов не поглощал света в области возбуждения.

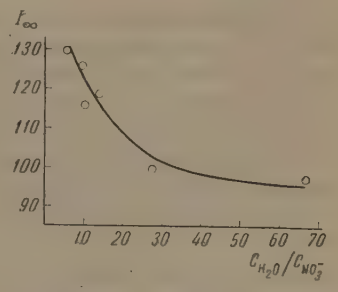
Результаты измерений параметров линии 860 $см^{-1}$ полносимметричного колебания иона уранила представлены в таблице.

Молярная интегральная интенсивность рассчитывалась по формуле:

$$I_\infty = \frac{S_c}{S_{ст}} \cdot \frac{n_c^2}{m_{ст}^2} \frac{C_{ст}}{C_c} \cdot 100,$$

где S—площадь, ограниченная контуром линии, n—показатель преломления, C—концентрация уранил-ионов в молях на литр; индекс ст относится к раствору, принятому в качестве стандарта, индекс с — к остальным растворам. В данном случае все интенсивности выражены в условных единицах, в которых интенсивность линии 860 $см^{-1}$ в спектре 0,93 M раствора азотнокислого уранила равна 100.

Приведенные результаты усреднены по 5÷8 измерениям. Средняя квадратичная ошибка измерений интенсивности не превышала 10%.



Зависимость молярной интенсивности линии 860 $см^{-1}$ UO_2^{2+} от относительной концентрации воды и нитрат-ионов в водных растворах $UO_2(NO_3)_2$

Уменьшению соотношения концентрации воды и концентрации нитрат-ионов сопутствует увеличение молярной интенсивности линии 860 $см^{-1}$ (см. рисунок), что, по-видимому, вызвано перемещением электронов по связям O — U — O. Возможно, что нитрат-ионы, замещая молекулы воды в комплексах уранила, вызывают изменения в электронной оболочке уранила.

Ширина линии 860 $см^{-1}$ в пределах экспериментальной ошибки практически не меняется.

Малая степень деполяризации линии 860 $см^{-1}$ и ее постоянство показывает, что ион уранила в исследованных растворах сохраняет линейную конфигурацию [3, 8].

В спектрах наблюдалась также линия 210 $см^{-1}$ деформационного колебания иона уранила, но из-за малой интенсивности и сильного фона вблизи возбуждающей линии измерить ее параметры не удалось. Надо подчеркнуть, что в спектрах мы не наблюдали даже следов линии 930 $см^{-1}$ асимметричного колебания иона уранила, хотя, согласно Саттону [4], ее интенсивность в насыщенном водном растворе азотнокислого уранила того же порядка, что интенсивность линии 860 $см^{-1}$.

Для более детального истолкования полученных результатов необходимы дополнительные исследования.

Лаборатория электрохимии
Института физической химии
Польской Академии наук

Цитированная литература

1. Conn G. K. T., Wu C. K., Trans. Faraday Soc., **34**, 1483 (1938).
2. Satyanarayana B. S., Proc. Ind. Acad Sci., **15A**, 414 (1942).
3. Севченко Н. А., Степанов Б. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 1113 (1949).
4. Sutton J., Nature, **169**, 235 (1952).
5. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М., Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов.—Изд. АН СССР, М., 1956.
6. Роддан Д. И., Аналитическая химия урана и тория.— ИЛ, М., 1956.
7. Lunge G., Berl E., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. — Berlin, 1910.
8. Dicke G. H., Dunkan A. B. F., Spectroscopic Properties of Uranium Compounds.-McGraw-Hill, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. МИНЦ и С. ОСЕЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА В МЕТАНОЛЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Исследования методом комбинационного рассеяния света систем электролит — растворитель [1—3] указывают на заметные изменения спектра комбинационного рассеяния растворителя и растворенной соли под влиянием взаимодействия между этими компонентами. Главное внимание в этих работах уделено изменениям частот линий.

Наблюдаемые Кучкаревым [4] на основе электрохимических методов сильные межмолекулярные взаимодействия в растворах хлористого цинка в метаноле побудили нас исследовать эти растворы методом комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния этих растворов были исследованы ранее Гиббеном [1], который отмечает понижение частоты линии 1033 $см^{-1}$ метанола.

В нашей работе особое внимание посвящено концентрационной зависимости интегральной интенсивности, степени деполяризации и ширины линии e-1033 $см^{-1}$ симметричного валентного колебания связи C—O в метаноле. Методика исследования аналогична описанной в работе [5]. Спектры возбуждались синей линией ртути в одноламповом эллиптическом осветителе с лампой ПРК-2.

Расчеты велись по градуировочным графикам, построенным по линиям циклогексана, хлороформа и четыреххлористого углерода [6, 7]. Аппаратная функция спектрографа была равна 7,5 $см^{-1}$. Исследованные растворы в области измерений не поглощали света.

Содержание хлористого цинка определялось методом испарения метанола по весу, содержание метанола — по разности. Основной безводный раствор хлористого цинка в метаноле был получен вытеснением ртути из метанолового раствора хлорида двухвалентной ртути металлическим цинком. Раствор отфильтровывался через фильтр G-5. Остальные растворы получались разбавлением основного.

Содержание воды в растворе определялось после проведения всех измерений при помощи реактива Фишера и не превышало 1,1 $\%_{вес}$. Средняя квадратичная ошибка измерений интенсивностей не превосходила 14%. Ошибка измерений степени деполяризации составляла $\sim 0{,}04$.

Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, при концентрациях хлористого цинка от 0 до 0,9 моль $л^{-1}$ молярная интегральная интенсивность линии 1033 $см^{-1}$ быстро возрастает, а степень деполяризации уменьшается. Это указывает на понижение полярности связи C—O метанола и рост симметрии его молекул.

В растворах с концентрацией хлористого цинка большей чем 0,9 моль $л^{-1}$ наблюдается понижение интенсивности и рост степени деполяризации линии C—O, что свидетельствует о понижении симметрии молекул метанола и росте полярности связи C—O. Отметим, что во всех случаях молярная интегральная интенсивность линии 1033 $см^{-1}$ в растворах по сравнению с чистым метанолом больше, а степень деполяризации меньше.

Характер изменения параметров линии 1033 $см^{-1}$ дает основание предположить, что причиной, обусловливающей наблюдаемые эффекты, является взаимодействие молекул метанола между собой через водородные связи и взаимодействие молекул метанола с молекулами хлористого цинка.

ведущее к образованию комплексов. По-видимому, при концентрациях хлористого цинка от 0 до 0,9 моль $л^{-1}$ наблюдаемые эффекты обусловлены преимущественно изменениями во взаимодействии молекул метанола между собой. Понижение полярности связи С—О и повышение симметрии молекулы метанола показывает, что молекулы хлористого цинка в этой

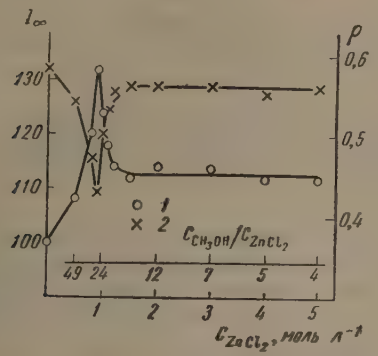


Рис. 1. Зависимость молярной интегральной интенсивности (*1*) и степени деполяризации ρ (*2*) линии 1033 $см^{-1}$ от концентрации $ZnCl_2$

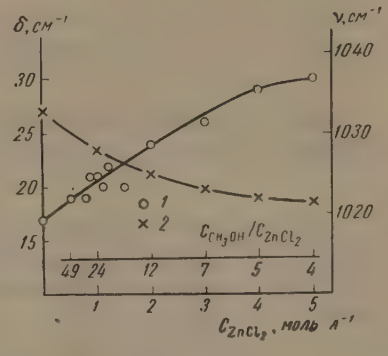


Рис. 2. Зависимость ширины δ (*1*) и частоты (*2*) линии 1033 $см^{-1}$ от концентрации $ZnCl_2$

области концентрации способствуют разрыву водородных связей. При больших концентрациях хлористого цинка превалирует взаимодействие молекул метанола с хлористым цинком, что приводит к увеличению полярности связи С—О и понижению симметрии молекулы метанола.

Возрастание ширины линии можно представить как результат статистического наложения линий большого числа динамических комплексов хлористого цинка с метанолом, имеющих близкие значения частоты колебания связи С—О.

Понижение частоты можно объяснить увеличением эффективной массы одной из колеблющихся групп благодаря ее взаимодействию с молекулами хлористого цинка.

Измерения параметров других линий метанола провести не удалось из-за их малой интенсивности и сильного фона. Отметим, что в спектре видна линия 280 $см^{-1}$, обусловленная, по-видимому, колебанием образовавшегося комплекса метанола с хлористым цинком.

Все вышеприведенные соображения носят предварительный характер. Полная интерпретация результатов — дело дальнейших исследований.

Лаборатория электрохимии Института физической химии
Польской Академии наук

Цитированная литература

1. Волькенштейн М. В., Успехи физ. наук, **18**, 153 (1937).
2. Hibben J. H. Proc. Nat. Acad. Sci, U. S. A., **18**, 532 (1932).
3. Coubeau J., Z. Phys. Chem. **B, 36**, 45 (1937). Бродский А. И., Сак А. М., Acta physicochimica URSS, **2**, 215 (1935); Ашкинази М. С., Курносова П. В., Ж. физ. химии УССР, **11**, 848 (1938); Каретников Г. С., Ж. физ. химии, **32**, 782 (1958); то же, **32**, 603 (1958); Terenin A., Filimonow W., Bystrow D.,Z. Elektroch., **62**, 180 (1958).
4. Кучкарев А. В., Иващенко А. Н., Турьин Я. И., Докл. АН УзССР, *8*, 20 (1950); то же, *6*, 27 (1951); то же, *11*, 20 (1951); Кучкарев А. В., Ж. общ. химии, **22**, 1127 (1952); Шуйкин Н. И., Кучкарев А. В., Поздняк Н. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 904 (1954); Кучкарев А. В., Шуйкин Н. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 470 (1954); 1469 (1956).
5. Минц С., Кэнцкий З., см. настоящий номер журнала, стр. 1182.
6. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М., Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, стр. 174.—Изд. АН СССР, М., 1956.
7. Кольрауш К., Спектры комбинационного рассеяния, стр. 127 и 134.— ИЛ, М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

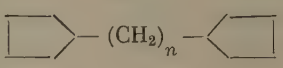
Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. В. МАРКОВА и П. А. БАЖУЛИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ CH_2-ГРУПП В ДИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

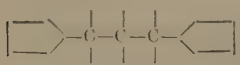
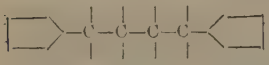
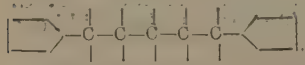
В практике молекулярной спектроскопии в последнее время все более заметную роль начинает играть молекулярный анализ по спектрам инфракрасного поглощения. Исследование высококипящих фракций ставит вопрос об изучении числа CH, CH_2 и CH_3-групп в сложных углеводородах, а для этого необходимо знать коэффициенты поглощения на одну такую группу. В настоящей работе определены соответствующие коэффициенты для CH_2-групп соединительной цепочки пятичленных дициклических углеводородов. Поскольку в аналогичных работах [1—4], как правило, не учитывалось влияние ширины щели монохроматора на контур записываемых полос, мы исследовали несколько парафинов и нафтенов, данные для которых имеются в литературе, с учетом всех аппаратурных поправок.

Мы измеряли коэффициенты поглощения, обусловленного метиленовыми группами, в области 730 $см^{-1}$ у некоторых пятичленных дицикланов вида



где n изменяется от 2 до 5, а также у нескольких нормальных парафинов и пятичленных нафтенов. Вся работа проводилась на двухлучевом приборе, состоящем из стандартного монохроматора ИКС-11 и автоматической приставки, разработанной в нашей лаборатории [5].

Таблица 1

Вещество	Максимум полосы, $см^{-1}$	$K_0 \cdot 10^{-3}$, $см^2$ моль$^{-1}$	$K_\infty \cdot 10^{-1}$, см моль$^{-1}$
	757	8,1	31*
	737	15	31
	729	20	38
	726	28	53

* В этом случае погрешность измерения была значительно больше обычной.

Разрешение прибора можно характеризовать следующими параметрами: при постоянной времени прибора ~1 сек и шумах, среднеквадратичное значение которых составляло ~2% от всей шкалы, в области 10 μ ширина щели составляла ~2 $см^{-1}$ (0,12 мм). В работе использовались кюветы с канавкой, причем толщина слоя жидкости составляла 0,1 мм. Толщина кюветы измерялась интерферометрически с погрешностью ~5%. Для устранения возможного различия в толщине зазора кюветы при зажимании мы производили запись каждой полосы 3—4 раза, причем кювета каждый раз заполнялась и крепилась заново. На каждой спектрограмме записывалась полоса поглощения вещества и линии 100% поглощения. При об-

работке результатов мы отсчитывали I_0 от «фона» полосы до линии 100% поглощения*.

Пример записи полосы, выполненной в условиях, наиболее близких к оптимальным [6], приведен на рис. 1. Медленная запись и достаточно большое число отдельных выбросов позволяют довольно хорошо провести усредненную кривую на глаз. Согласно [7], такой способ построения кри-

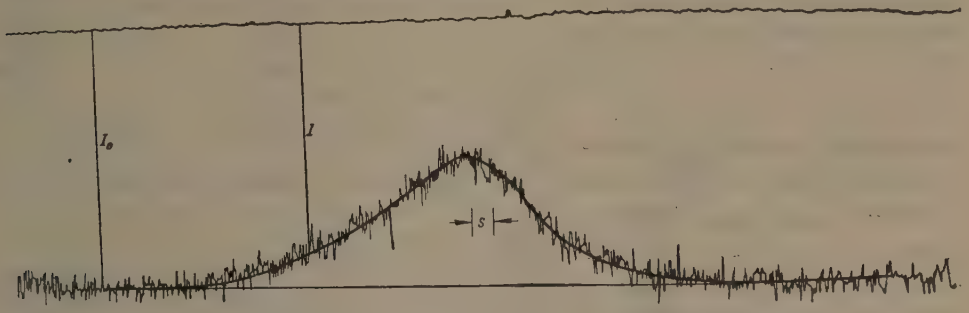


Рис. 1. Запись полосы 729 $см^{-1}$ 1,4-дициклопентилбутана

вой мало отличается от точного усреднения по методу наименьших квадратов, но может быть выполнен значительно быстрее. Подобная запись с шумами позволяет использовать достаточно узкие щели. В нашем случае ширина щели составляла от 0,2 до 0,35 от ширины полосы, поэтому поправки на щель были незначительными. Мы вводили эти поправки гра-

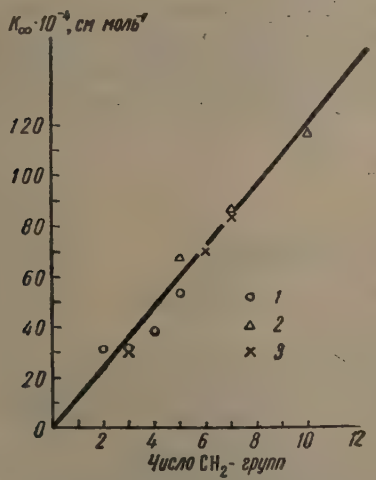


Рис. 2. Зависимость интегрального коэффициента поглощения от числа линейных CH_2-групп в молекуле: *1* — дицикланы, *2* — *н*-парафины, *3* — монозамещенные нафтены

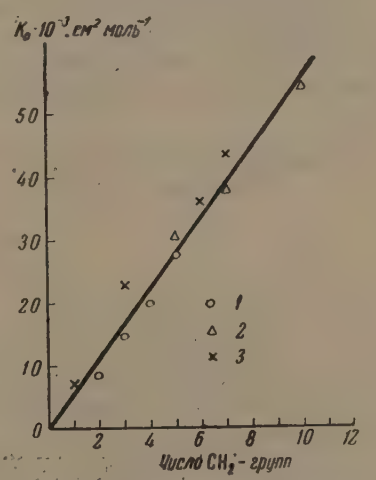


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме от числа линейных CH_2-групп в молекуле: *1*-дицикланы, *2*—*н*-парафины, *3*— монозамещенные нафтены

фически по методу Релея, усовершенствованному Раутианом [7]. Кроме того, вводились поправки, обусловленные конечностью области интегрирования [8]. Результаты измерений приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведена зависимость интегрального коэффициента поглощения от числа парафиновых CH_2-групп в молекуле для пятичленных дицикланов, монозамещенных пятичленных нафтенов и *н*-парафинов, при-

* При таком методе расчета возникает систематическая погрешность из-за неполного учета отражения на границе жидкость — NaCl, а также рассеянного света. Соответствующая коррекция была нами введена.

чем экспериментальные точки довольно удовлетворительно ложатся на прямую. Следовательно, можно считать, что величина коэффициента поглощения изменяется пропорционально числу поглощающих групп. Отсюда также видно, что численные значения коэффициентов поглощения у всех трех типов соединений практически одинаковые. Коэффициенты поглощения в максимуме линий дают такую же зависимость от числа поглощающих групп (рис. 3). Сравнение наших результатов с литературными данными показывает, что частота полосы ~ 730 см$^{-1}$ у пятичленных дициклических углеводородов изменяется в зависимости от числа промежуточных CH_2-групп в молекуле так же, как и в случае парафинов и нафтенов [1] (табл. 2).

Таблица 2

Число CH_2-групп	ν, см$^{-1}$	
	дицикланы	парафины и нафтены
2	757	750
3	737	728
4	729	726
5	726	723

Значения коэффициентов поглощения на одну CH_2-группу, усредненные по трем классам исследованных нами соединений, оказались равными $K_0 = 5.8 \cdot 10^3$ см^2 моль$^{-1}$ и $K_\infty = 11{,}9 \cdot 10^4$ см моль$^{-1}$ (погрешность измерения составляла в среднем $\sim 10\%$). Законность такого усреднения подтверждается данными работы [1], где показано, что коэффициенты поглощения линии $\sim$730 см$^{-1}$ парафинов и нафтенов почти не отличаются друг от друга. Наши данные хорошо согласуются со значениями коэффициентов поглощения для парафинов, полученными в работе [4]: $K_0 = 6{,}0 \cdot 10^3$ см^2 моль$^{-1}$ и $K_\infty = 12{,}2 \cdot 10^4$ см моль$^{-1}$.

В заключение необходимо отметить, что при соответствующем учете аппаратурных искажений можно получать сравнимые результаты на приборах различных марок. Это открывает возможность использования литературных данных о коэффициентах поглощения для целей молекулярного анализа.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Hastings S. H., Watson A. T., Williams R. B., Anderson J. A., Anal. Chem., 24, 612 (1952).
2. Francis S. A., Anal. Chem., 25, 1466 (1953).
3. Mc Murry, H. L., Thornton V., Anal. Chem., 24, 318 (1952).
4. Luther H., Czerwony G., Z. Phys. Chem., Neue Folge, 6, 286 (1956)
5. Малышев В. И., Марков М. Н., Шубин А. А., Докл. АН СССР, 86, 273 (1952).
6. Петраш Г. Г., Раутиан С. Г., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, 102. Изд. Львовского ун-та, Львов, 1957; Инж.-физ. ж., 1, вып. 7,61 (1958); Раутиан С. Г., Петраш Г. Г., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, 107.—1957; Инж.-физ. ж., 1, вып. 11, 80 (1958).
7. Раутиан С. Г., Диссертация.— ФИАН, М., 1957.
8. Сущинский М. М., Диссертация.— ФИАН, М., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. И. ПОКРОВСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ С—Н В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ

Для определения разветвленности в полиэтилене и строения некоторых полимеров с различным числом CH_2- и CH_3-групп нами были получены ИК-спектры ряда нормальных парафинов от *н*-гексана до *н*-гексадекана в области 3 μ (рис. 1). Были определены коэффициенты поглощения их

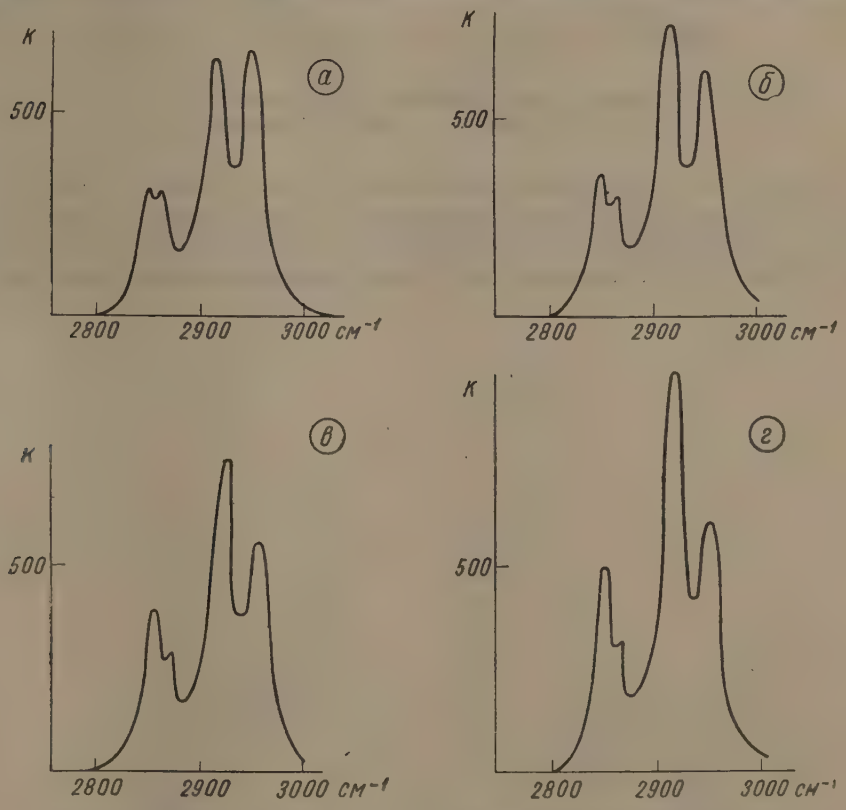


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения некоторых нормальных парафинов: *а* —*н*-гексан, *б* — *н*-гептан, *в* — *н*-октан, *г* — *н*-нонан

растворов в CCl_4. Для количественного анализа было учтено взаимное перекрытие полос поглощения и найдены соответствующие коэффициенты. Установлено, что антисимметричные валентные колебания групп CH_2 и CH_3 имеют бóльшую интенсивность, чем симметричные колебания. Это связано с большим изменением дипольного момента при антисимметричных колебаниях.

Для аналитических целей была использована полоса 2924 $см^{-1}$, связанная с колебаниями С — Н в CH_2-группах, и полоса 2957 $см^{-1}$, связан-

ная с колебаниями С—Н в CH_3-группах. Интенсивность полосы 2924 $см^{-1}$ увеличивается с ростом числа групп CH_2, а интенсивность полосы 2957 $см^{-1}$ уменьшается с ростом длины цепи, так как относительное число CH_3-групп в одной молекуле уменьшается.

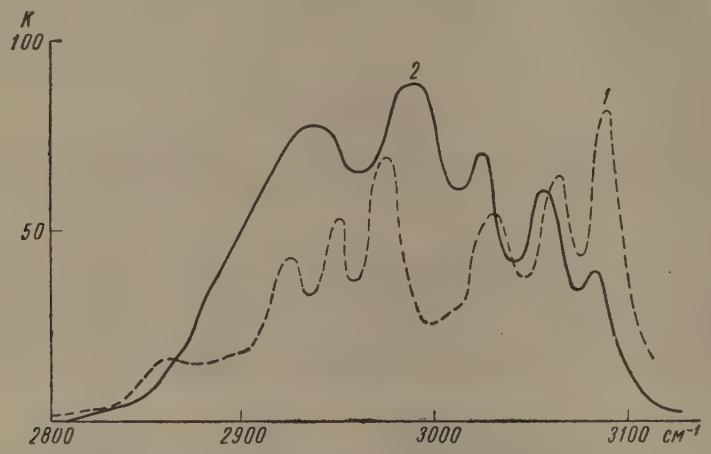


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения в CCl_4: *1* — α-метилстирола, *2* — поли-α-метилстирола

С целью учета перекрытия этих полос были определены их полуширины и построены контуры, вычисленные по дисперсионной формуле. Найдено, что поглощение на одну CH_2-группу для 2924 $см^{-1}$ составляет 154, а для 2957 $см^{-1}$—25,7 $л \cdot моль^{-1}$ $см^{-1}$; поглощение на одну CH_3-группу для

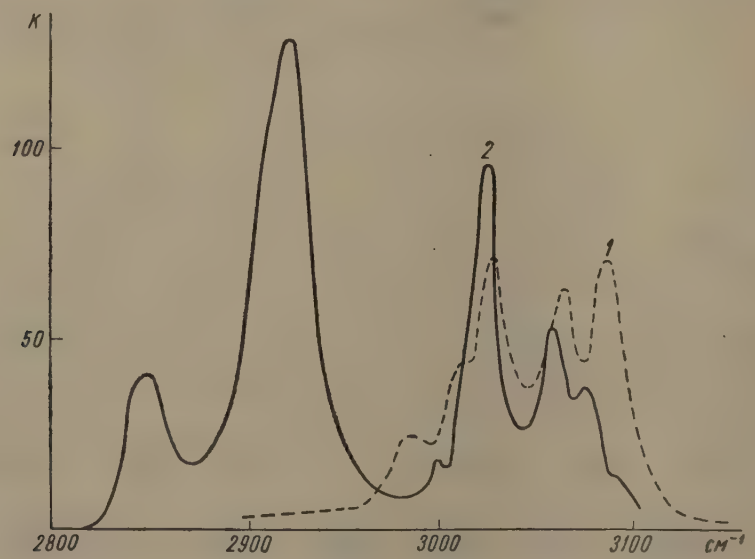


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения в CCl_4: *1* — стирола, *2* — полистирола

2957 $см^{-1}$ составляет 232, а для 2924 $см^{-1}$—21,3 $л \cdot моль^{-1}$ $см^{-1}$. Отношение K в максимумах поглощения CH_2- и CH_3-групп составляет 0,66 $\pm$ $\pm$ 0,01 и не меняется при переходе от раствора к чистому веществу или пленке.

Для анализа сополимеров, полученных при полимеризации α-метилстирола со стиролом, были получены спектры поглощения как мономеров,

так и чистых полимеров (рис. 2, 3). Спектры полимеров в области 3 μ сильно отличаются от спектров мономеров. В частности, исчезает слабая полоса поглощения валентных колебаний С—Н, соседних с двойной связью $=CH_2$, и появляются полосы групп $—CH_2—$ и $—CH_3$. Наиболее удобными для аналитических целей оказались полосы поглощения 2850 $см^{-1}$ полистирола и 2986 $см^{-1}$ поли-α-метилстирола. Коэффициенты поглощения для поли-α-метилстирола в полосе 2986 $см^{-1}$ составляла 91,2, а в полосе 2850 $см^{-1}$—9,0 $л \cdot моль^{-1}$ $см^{-1}$; для полистирола — 39,1 в полосе 2850 $см^{-1}$ и 10,0 $л \cdot моль^{-1}$ $см^{-1}$ в полосе 2986 $см^{-1}$.

Суммарная концентрация, определенная спектроскопически, совпадала со взятыми навесками. Отдельные отклонения не превышали 5% от общей концентрации. Для специально приготовленных пяти механических смесей поли-α-метилстирола с полистиролом при концентрациях полистирола: 11,8; 25,0; 53,1; 75,1 и 91,1 % $_{мол}$—было найдено по спектрам поглощения: 11,2; 24,3; 53,5; 77,9 и 91,6%, соответственно.

Цитированная литература

1. Покровский Е. И., Ж. физ. химии, 32, вып. 6, 1410 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Ф. МАЛЬНЕВ, В. Т. СКЛЯР, И. М. МИХЛИНА, Г. А. ПУЧКОВСКАЯ, Л. И. ШУЛЯК и Е. Ф. ШЕВЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЧАСТИ НЕФТЕЙ БИТКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

В данной работе, выполненной совместно с лабораторией геохимии нефти Укр. НИГРИ, изучались химические свойства и спектры инфракрасного поглощения нефтей скважин 300, 310 и 350 Битковского месторождения в Западной Украине.

Углеводородная часть нефти, кипящая выше 300°, делилась на узкие фракции путем применения известных физико-химических методов.

Предварительно от исследуемой части нефти отделялась при 0° и — 18° твердая фракция Т. Из последней, по методу Черножукова и Казаковой [1], выделялась ароматическая часть АТ. Остаток твердой фракции ОТ делился путем комплексообразования с карбамидом на части: образующие комплексы — КТ и не образующие комплексов — НКТ. Оставшаяся жидкая фракция делилась хроматографированием на силикагеле на парафино-нафтеновую фракцию ПНЖ и фракции, содержащие моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды — 1АЖ, 2АЖ и *n*АЖ, соответственно. Парафино-нафтеновая фракция ПНЖ обрабатывалась последовательно карбамидом и тиокарбамидом. В результате получались четыре компоненты с преимущественным содержанием следующих групп углеводородов: I—*н*-парафинов, II—изопарафинов и моноциклических нафтенов и III—изопарафинов и бициклических нафтенов.

Спектры инфракрасного поглощения в области 2÷15 μ регистрировались при помощи вакуумного инфракрасного спектрометра ВИКС-3, толщина образцов составляла 50÷55 μ.

Парафино-нафтеновая фракция

Спектры твердых углеводородов КТ характеризуются сильными полосами в областях 3,4÷3,5; 6,82; 13,72 и 13,89 μ, соответствующими колебаниям групп CH_2, и слабыми полосами деформационных колебаний групп CH_3 в областях 6,92 и 7,25 μ. Полоса 11,2 μ соответствует скелетным колебаниям неразветвленной парафиновой цепи [2]. Очень слабые полосы в области 7,6÷8,6 μ могут свидетельствовать о присутствии незначительного количества изопарафинов и нафтенов.

Для спектров жидких углеводородов I характерна интенсивная полоса 13,89 μ. Инстенсивности полос 7,25 и 6,92 μ несколько усиливаются по сравнению со спектрами КТ. что связано с увеличением весового процента CH_3-групп в молекуле.

Спектры углеводородов НКТ характеризуются дальнейшим усилением полосы 7,25 μ, что свидетельствует об увеличении весового процента CH_3-групп. Кроме того, в спектрах НКТ интенсивность полосы 13,89 μ уменьшается, и появляются дополнительные полосы в области 13,4÷13,6 μ, которые характерны для коротких парафиновых цепочек $(CH_2)_n$, где $n = 1,2,3$ [3].

В спектрах фракций II наблюдаются интенсивные полосы 6,92 и 7,25 μ, характерные для изопарафинов, и полосы в области 8,3÷8,6 μ, по-видимому характеризующие моноциклические нафтены. Полоса 13,89 μ становится слабее, чем во фракциях I, а поглощение в области 13,6÷13,4 μ усиливается.

В спектрах фракций III наблюдаются интенсивные полосы 7,25 и 6,92 μ CH_3-групп и полоса 13,89 μ, свидетельствующая о присутствии нормальных парафиновых цепей $(CH_2)_n$, где $n \geqslant 4$. Полоса в области 10,2÷10,3 μ, характерная для данной группы углеводородов, очевидно, соответствует скелетным колебаниям бициклических нафтенов [4].

Следует отметить, что поглощения, характерного для нафтеновых и ароматических структур, во фракциях твердых углеводородов КТ и НКТ не наблюдалось.

Ароматические фракции

В спектрах фракций 1АЖ наблюдаются интенсивные полосы: 6,2; 122, 13,4; 13,8 и 14,3 μ, и слабые полосы: 9,6; 11,4 и 12,8 μ, характерные для моно-, ди- и полиалкилбензолов [5]. Полосы 13,8 и 7,25 μ свидетельствуют о наличии неразветвленных и разветвленных алкильных радикалов, соответственно.

С повышением показателя преломления фракций увеличивается интенсивность полос 6,2; 12,2 и 13,4 μ, характерных для ароматических структур, а полоса 13,89 μ, соответствующая неразветвленным алкильным радикалам, становится слабее.

Спектры фракций 2АЖ с увеличением показателя преломления характеризуются усилением полос 6,2; 11,4; 12,2 и 13,4 μ и ослаблением полос 12,8; 13,8 и 14,3 μ.

Спектры фракций *n* АЖ характеризуются интенсивными полосами 6,2; 11,4 и 13,4 μ, причем с увеличением показателя преломления особенно усиливаются полосы 9,6; 11,4 и 13,4 μ. Полоса 9,6 μ характерна для конденсированных полициклических ароматических структур, состоящих из небольшого числа ядер [4].

Результаты исследования показали, что нефти различных скважин одной и той же площади отличаются одна от другой. Так, фракция Т скважины 350 содержит парафины с большей степенью разветвленности, чем из скважины 310. Нефть скважины 310 содержит значительное количество парафиновых углеводородов, а из скважины 350 — ароматических.

Цитированная литература

1. Черножуков Н. И., Казакова Л. П., Нефт. хоз-во, *8*, 72 (1955).
2. Liebnitz E. a. oth., J. praktische Chemie., V. R. B. 5, H. 1—2, 34 (1957).
3. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул.— ИЛ, 1957.
4. Zinnig, F. J., Stewart J. E., J. Res. NBS, *1*, 27 (1957).
5. Иогансен А. В., Инфракрасные спектры углеводородов. Сб. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. VI, стр 481.—1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

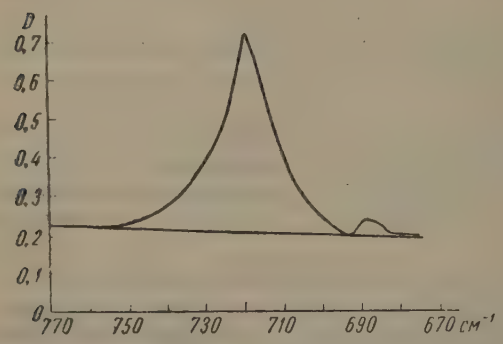
Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. А. ГЛЕБОВСКАЯ и Э. И. МАКСИМОВ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ CH_2-ГРУПП ОТКРЫТЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Целью настоящей работы являлось использование области частот 700—800 $см^{-1}$ деформационных колебаний CH-связей в цепных CH_2-группировках для количественного определения CH_2-групп открытых цепей [1, 2]. Эти характеристики нужны в числе многих других для сопоставления фракций нефтей и битумов при решении вопросов о происхождении нефти.

Работа проводилась на спектрометре ИКС-11. Записывались спектры чистых индивидуальных веществ, без применения растворителя, при толщине слоя 0,06 мм. Количественной мерой поглощения являлась интегральная интенсивность полосы, измеряемая как площадь в квадратных сантиметрах, ограниченная кривой оптической плотности D и «линией основания» (см. рисунок).



Кривая оптической плотности n-додекана

Для ряда индивидуальных углеводородов был определен эмпирический коэффициент $K = \frac{SV_M}{n}$ [3], где S — измеренная площадь полосы поглощения, V_M — молекулярный объем (M, d; M — молекулярный вес, d — плотность), n — число CH_2-групп в молекуле. Значения этого коэффициента представлены в табл. 1; среднее его значение может быть использовано для характеристики содержания цепных CH_2-групп в средней молекуле смеси метаново-нафтеновых углеводородов неизвестного состава*. Δn —абсолютная ошибка определения числа групп для каждого случая при пользовании средним значением. В табл. 2 представлены результаты определения содержания групп CH_2 в искусственных смесях. Состав смеси выражен в молекулярных отношениях, число CH_2-групп рассчитано на среднюю молекулу смеси, с использованием значений M и d, вычисленных для средней молекулы на основании представлений об аддитивности.

Все приведенные выше данные относились к веществам в жидкой фазе. При исследовании кристаллических веществ значение эмпирического коэффициента оказалось иным:

Вещество	n	K
n-$C_{36}H_{74}$	34	163
n-$C_{20}H_{42}$	18	162
n-$C_{17}H_{35}COOH$	16	164

* Имеются указания, что значения группового абсорбционного коэффициента существенно различаются для длинных и коротких цепей CH_2-групп. Ввиду малого числа примеров углеводородов с короткими цепями (1 CH_2-группа) следует считать безусловными лишь данные для $n \geqslant 4$.

Это, по-видимому, объясняется тем, что при расчете V_M использованы значения плотности, определенные для расплава, тогда как измерения оптической плотности выполнены при комнатной температуре, когда вещество представляет собой кристаллическую пленку, покрытую трещинами.

При определениях числа CH_2-групп в молекуле весьма неприятной является необходимость определения V_M, т. е. M и d.

Таблица 1

Вещество	n	K	Δn
н-Гептан	5	219	0,34
н-Октан	6	189	0,34
н-Нонан	7	192	0,41
н-Декан	8	188	0,66
н-Ундекан	9	221	0,70
н-Додекан	10	206	0,05
н-Тридекан	11	205	0
н-Пентадекан	13	197	0,50
н-Гексадекан	14	218	0,90
н-Гептадекан	15	204	0,07
Изопентан	1	233	0,14
Изооктан	1	203	0,01
Этилциклогексан	1	195	0,05
Ди-*N*-пропилкетон	4	198	0,10
Среднее . . .		205	

Таблица 2

Компоненты смеси	Состав смеси	Число групп CH_2 в молекуле	
		рассчитанное	экспериментальное
Этилциклогексан	1,69	2,97	2,40
н-Декан	1		
н-Гексан	0,49	6,71	6,90
н-Додекан	1		
н-Гексан	3,60	2,18	2,18
н-Додекан	1		
Метилциклопентан	1,92	3,42	3,25
н-Додекан	1		
Этилциклогексан	1,73	5,06	5,71
н-Додекан	2		
Метилциклопентан	0,96		

Если ограничиться определением процентного весового содержания CH_2-групп в данном веществе, то эмпирический коэффициент имеет вид

$$K_1 = \frac{S}{c_1 d x},$$

где c_1 — весовая концентрация CH_2-групп, d — удельный вес, x — толщина слоя, S — измеренная площадь полосы поглощения. При этом отпадает необходимость в определении M.

Еще лучше обстояло бы дело при исследовании веществ в растворе. Тогда следовало бы определять содержание CH_2-групп в литре раствора при помощи коэффициента $K_2 = \frac{S}{c_2 n}$ (c_2 — молекулярная концентрация эталонного вещества в растворе, $c_2 n$—групповая концентрация). Здесь не требовалось бы даже знания d.

Однако до настоящего времени существуют известные трудности в подборе подходящего растворителя, который не должен иметь собственного поглощения в области 700—780 $см^{-1}$ и растворять природные высокомолекулярные парафины. Такими растворителями, вероятно, могли бы явиться полифторэтилены.

Цитированная литература

1. Hastings S. H., Anderson J. A., Analyt. Chem., 24, *4*, 612 (1953).
2. Francis S. A., Analyt. Chem. 25, *9*, 1466 (1953).
3. Глебовская Е. А., Захаров А. А., Геохим. сб., *2—3*, стр. 214.— Гостоптехиздат (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. А. КАЗИЦЫНА, Б. В. ЛОКШИН, Л. Л. ПОЛСТЯНКО и А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ NH

Для внутрикомплексных соединений металлов с координационным числом 4, имеющих в комплексном узле [1] группировку HN — Me — NH, представляется возможным отличать соединения с плоской трансконфигурацией (I, симметрия C_{2h}) от соединений с плоской цис- (II, симметрия

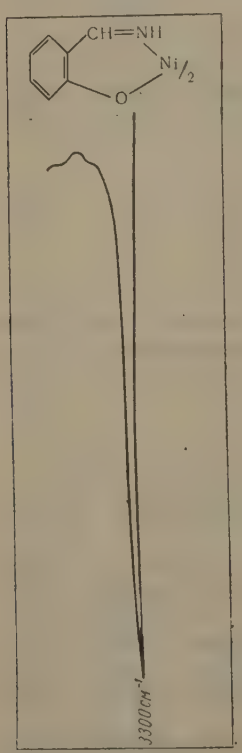


Рис. 1

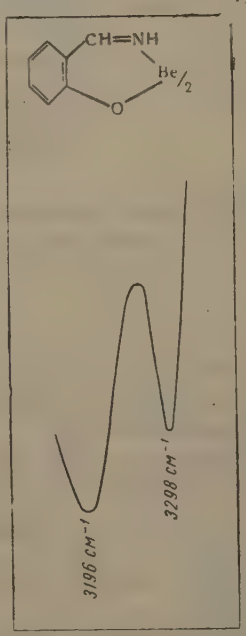


Рис. 2

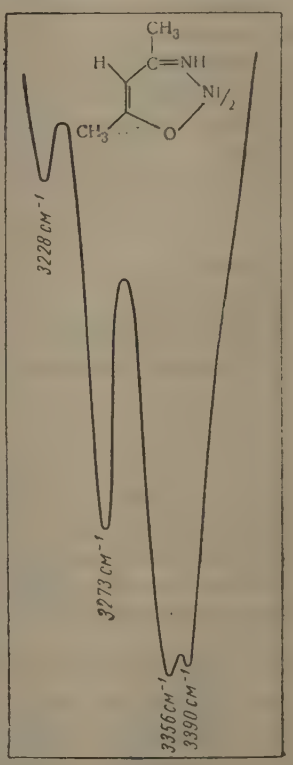
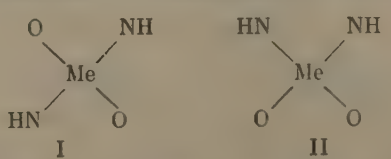


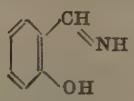
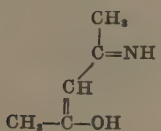
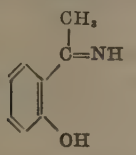
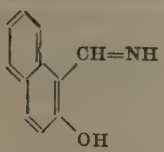
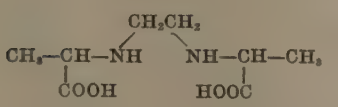
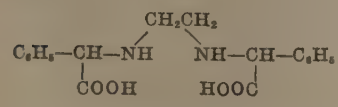
Рис. 3

C_{2v}) или тетраэдрической конфигурацией по количеству полос инфракрасного спектра поглощения в области 3000—3500 см$^{-1}$:



В случае трансформы симметричные колебания происходят без изме-

Инфракрасные спектры поглощения внутрикомплексных соединений в области NH-валентных колебаний (ν, см$^{-1}$)

Адденд	Металл				
	Cu	Ni	Pd	Be	Cd
	3305	3300	3303 3243 3175	3298 3196	3351 3260
	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IIIe
	3287	3390 3356 3273 3228	3280		
	IVa	IVb	IVc		
	3324 3191 3165	3318 3221 3186			
	Va	Vb			
	3295	3318 3303			
	VIa	VIb			
	3475 3260 3207				
	VIIa				
	3418 3218				
	VIIb				

нения дипольного момента в инфракрасном спектре неактивен; для цис- и тетраэдрической форм активны как симметричные, так и антисимметричные колебания.

Свейтос [2] показал, что Cu- и Ni-салицилалиминаты, а также бис-саркозинаты меди и цинка имеют одну полосу поглощения в области 3200—3300 см$^{-1}$, и приписал этим соединениям плоское трансстроение, подтвержденное для некоторых из них рентгеноструктурными данными [3, 4]. Мы, частично воспроизведя опыты Свейтоса, исследовали инфракрасные спектры ряда внутрикомплексных соединений. Так, нами получены спектры Cu-, Ni-, Pd-, Be- и Cd-салицилалиминатов (III) Cu-, Ni- и Pd-ацетилацетониминатов (IV), Cu-, Ni-O-оксиацетофенониминатов (V), Cu- и Ni-β-оксинафтальдегидиминатов (VI) и медных солей этилен-бис-α-иминопропионовой и -α-фенилуксусной кислот (VII).

Спектры веществ (паста в вазелиновом масле) измерялись на спектрофотометре ИКС-11. Результаты измерений сведены в таблице; на рис. 1—3 приведены характерные спектры.

Только для III a,b , IV a, c и VI a, b наблюдается одна интенсивная полоса поглощения, отвечающая антисимметричным NH-колебаниям (таблица

и рис. 1), наличие которой может служить доказательством трансстроения этих комплексов (расщепление полосы NH-валентных колебаний для VI невелико — 15 $см^{-1}$, и его вряд ли можно приписать наличию иной конфигурации). Для III d, e имеются две полосы, отвечающие симметричным и антисимметричным NH-валентным колебаниям, различающимся на 100 $см^{-1}$ (таблица и рис.2), что согласуется с тетраэдрическим строением этих комплексов. Двумя полосами поглощения, отстоящими друг от друга на 200 $см^{-1}$, обладают также спектры VII a, b.

Для III c рентгеноструктурными исследованиями [4] доказано плоское трансстроение; для V a, b в спектрах растворов наблюдается одна полоса, положение которой практически не отличается от положения полосы антисимметричных колебаний в твердом состоянии [2], что также указывает на плоское трансстроение этих комплексов. Следовательно, наблюдающееся сложное строение спектров этих соединений (таблица и рис. 3) следует отнести за счет влияния кристаллической решетки.

Вероятно, появление в спектре IV b нескольких полос поглощения также можно отнести за счет влияния кристаллической решетки, так как нет оснований предположить необычное для таких комплексов плоское цис-, а тем более тетраэдрическое строение.

В результате проделанной работы можно утверждать, что появление в спектре внутрикомплексных соединений, содержащих NH-группу, в области валентных колебаний NH одной полосы, является доказательством плоского трансстроения комплекса.

Отсутствие расщепления в спектрах растворов и сохранение в них лишь одной полосы может служить доказательством трансстроения комплекса только в том случае, когда растворитель не оказывает существенного влияния на силу и характер взаимодействия между металлом и донорными атомами.

Цитированная литература

1. Полстянко Л. Л., Казицына Л. А., Терентьев А. П., Хим. наука и пром-сть, 2, 797 (1957).
2. Svatos F., Curran C., Quagliano J. V., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6159 (1955).
3. Stackelberg M. V., J. anorg. Chem., 253, 136 (1947).
4. Simousen S. M., Peluger C. E., Acta Crystallogr., 10, 471 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

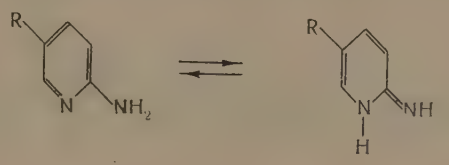
С. Г. БОГОМОЛОВ, М. Г. БЫСТРИЦКАЯ и М. М. КИРИЛЛОВА

ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ В РЯДУ ПИРИДИНА

В настоящей работе изучены инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения 16 гетероциклических соединений, часть которых синтезирована впервые. Некоторые из этих соединений биологически активны.

Инфракрасные спектры веществ (в виде эмульсии в масле) измерялись на спектрометре ИКС-6 с призмами из NaCl и LiF. Ультрафиолетовые спектры были получены на спектрофотометре СФ-4; в качестве растворителя применялся этиловый спирт.

Для 2-аминопиридина и ряда его производных возможна таутомерия типа:

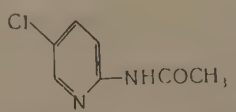


а *б*

Если соединение существует в форме *а*, то в области высоких частот в инфракрасном спектре должны появиться полосы поглощения за счет аминогруппы NH_2, а в области двойных связей должна появиться, наряду с полосой поглощения пиридинового кольца около 1580 $см^{-1}$, полоса около 1640 $см^{-1}$, отвечающая деформационному колебанию группы NH_2. Если молекула имеет форму *б*, то нужно ожидать появления только одной полосы валентного колебания группы NH, а в области двойных связей вместо полосы, характерной для пиридинового кольца, должна появиться полоса колебаний связи C=N. Полученные данные приведены в таблице.

Изучение спектров соединений I, II, III, VIII, IX и XVI показывает, что они в кристаллическом состоянии существуют в аминоформе. Во всех случаях аминогруппа проявляется в виде трех полос: двух в области 3280 и 3400 $см^{-1}$, и одной в области 1640 $см^{-1}$. Полоса NO_2 в спектрах нитропроизводных в большинстве случаев расположена около 1500 $см^{-1}$.

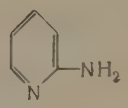
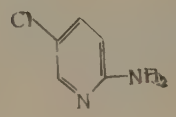
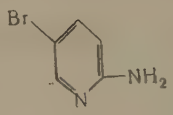
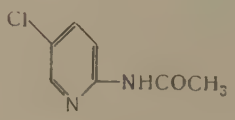
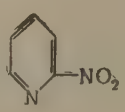
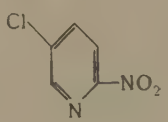
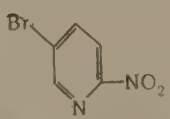
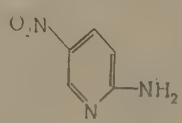
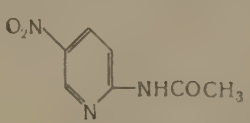
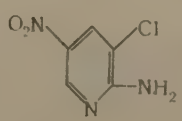
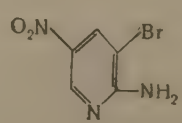
Из рассмотрения инфракрасного спектра соединения IV можно сделать вывод, что ацетильное производное 2-амино-5-хлорпиридина действительно имеет строение:



Это подтверждается наличием в области высоких частот спектра полосы около 3240 $см^{-1}$, которую следует отнести к колебаниям группы NH.

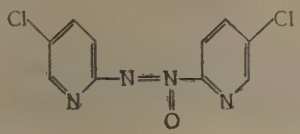
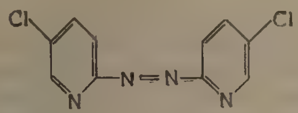
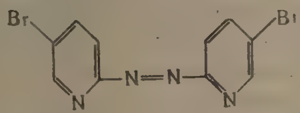
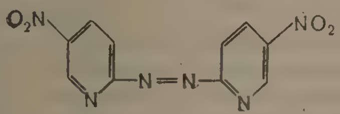
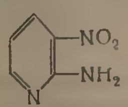
В области колебаний двойных связей имеется полоса 1560 $см^{-1}$, отвечающая колебаниям пиридинового кольца, и полоса 1700 $см^{-1}$, отвечающая колебаниям ацетильной группы.

При окислении 2-аминопиридина образуются азопиридины. Рассмотрение инфракрасных спектров азопиридинов XII, XIII и XIV полностью подтверждает строение, найденное химическим методом. Так, в спектре соединения XIII имеется полоса 1580 $см^{-1}$, относящаяся к колебанию пиридинового кольца, и полоса 1550 $см^{-1}$, относящаяся к колебанию

№ соединения	Соединение	Частота полос ИК-поглощения, $см^{-1}$	Положение полос в УФ-спектре поглощения			
			λ_{max} mμ	lg ε	λ_{max} mμ	lg ε
I		1580; 1650; 3280; 3400			300	3,70
II		1580; 1640; 3280; 3420	243	4,24	310	3,60
III		1580; 1640; 3280; 3420	245	3,96	312	3,56
IV		1560; 1690; 3240	245	3,88	285	3,68
V		1500; 1580*	235	3,64	267	3,57
VI		1480*; 1560	250	4,30	278	4,30
VII		1480*; 1560	260	3,83	281	3,88
VIII		1500; 1520; 1615; 3340; 3450			345	4,13
IX		1550; 3240	222	4,2	315	4,3
X		1500; 1560*; 1620; 3300; 3350			342	4,05
XI		1500; 1620; 3280; 3350			345	4,22

* Широкая полоса.

Продолжение

№ соединения	Соединение	Частота полос ИК-поглощения, см$^{-1}$	Положение полос в УФ-спектре поглощения			
			λ_{max} mμ	lg ε	λ_{max} mμ	lg ε
XII		1550; 1580			330	3,7
XIII		1550; 1580			330	3,45
XIV		1550; 1580			340	3,28
XV		1550; 1580			325	4,5
XVI		1550; 1630; 3340; 3420			375	3,97

азогруппы. В области частот колебаний связей NH, как и следовало ожидать, полос поглощения нет.

Строение соединения XV определено только на основании сопоставления инфракрасных и ультрафиолетовых спектров.

Введение атома галоида в пиридиновое кольцо в ряду производных 2-аминопиридина приводит к смещению спектра поглощения в сторону длинных волн на 10÷15 mμ.

При рассмотрении ультрафиолетовых спектров изучаемых соединений обращает на себя внимание сильное влияние нитрогруппы на общий вид спектра (см. таблицу), которое можно объяснить тем, что нитрогруппа совместно с кольцом пиридина образует, по существу, новый хромофор. Так, соединения VIII и XVI, являющиеся изомерами, у которых нитрогруппа находится соответственно в 5-м и 3-м положениях пиридинового кольца, имеют спектры, значительно отличающиеся в УФ-области (см. таблицу), что может быть использовано для аналитических целей.

Спектры соединений XII, XIII, XIV, XV очень похожи друг на друга. В этом случае хромофором является, по-видимому, азогруппа —N=N— с пиридиновыми кольцами по бокам, и введение атомов Cl, Br и NO_2-группы, а также замена группы —N=N— на $N{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N}$, почти не ведет к изменению спектра. Чрезвычайно интересно, что спектр этих соединений напоминает спектр соединения VIII. Это указывает на то, что поглощение будет одинаковым в случаях введения в 2-аминопиридин нитрогруппы (создание дополнительной двойной связи) и создания двойной связи со стороны внекольцевого азота.

Свердловский медицинский институт
Уральский гос. университет

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. Н. ПИРОЖНАЯ и Г. С. ПОПОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕРМОСТАРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Поливинилхлорид (ПВХ) $(CH_2—CHCl)_n$, так же как и другие полимеры, под воздействием внешних факторов изменяет со временем свои свойства — «старится». Проблеме старения ПВХ за последние 10 лет было посвящено большое количество работ. Химическими методами, при помощи которых в основном изучался этот вопрос, было доказано, что под влиянием тепла и света от молекул ПВХ отщепляется HCl, образуются C=C-связи, идет деструкция и сшивка продукта.

Ультрафиолетовые и видимые спектры поглощения применялись для контроля за скоростью старения ПВХ и рассматривались как доказательство наличия в последнем полиеновых систем. При помощи инфракрасных спектров поглощения было доказано присутствие в состаренном ПВХ C=O- и O—H-групп. Однако, хотя инфракрасные спектры состаренного ПВХ и были получены рядом исследователей, подробный их анализ не производился.

В настоящей работе приводятся некоторые данные, полученные при изучении термостарения ПВХ методом инфракрасной спектроскопии. Изучение проводилось в основном по спектрам поглощения в области 1500÷1800 $см^{-1}$. Эта область является наиболее удобной для работы, так как сам ПВХ здесь не поглощает, а при его старении появляются две широкие, сложные полосы, с максимумами поглощения при 1610 и 1720 $см^{-1}$ (рис. 1).

Полоса 1610 $см^{-1}$ обычно приписывается поглощению сопряженных C=C-групп. В спектре ПВХ, состаренного при температуре 185° в воздухе, нами были обнаружены полосы поглощения в области 700÷900 $см^{-1}$, что доказывает (как и ультрафиолетовые спектры поглощения) наличие в состаренном ПВХ, помимо полиеновых систем, также и многоядерных ароматических соединений. В работе [1] доказано наличие многоядерных ароматических соединений в ПВХ, подвергнутом пиролизу.

В литературе имеются указания, что в области 1650÷1800 $см^{-1}$ поглощают C=O-группы различного типа. Полосы поглощения, соответствующие этим группам, сильно перекрываются, и из-за недостаточной разрешающей способности прибора их не удается выделить. Однако сопоставление большого числа спектров ПВХ, состаренного в различных условиях, и результаты специальных измерений, выполненных с возможно более узкими щелями, позволяет говорить о том, что в указанной области имеются полосы поглощения с частотами 1680, 1700, 1720, 1735 и 1765 $см^{-1}$. Согласно интерпретации, принятой для кислородсодержащих производных углеводородов, эти полосы можно отнести соответственно к поглощению C=O-групп, сопряженных с C=C- и C=O-группами в кислотах, кетонах, альдегидах, в виниловых сложных эфирах и ангидридах *.

* Влияние атомов Cl ПВХ на частоту C=O не имеет места, поскольку образование карбонильных групп сопровождается удалением атомов Cl из соответствующих участков полимерной цепи в виде HCl.

Естественно ожидать, что содержание этих групп, так же как и групп C=C, в ПВХ будет меняться в зависимости от температуры и длительности старения.

Сравнение спектров поглощения ПВХ, состаренного при 185° в течение 17, 30 и 50 час (рис. 1), показывает, что с увеличением времени ста-

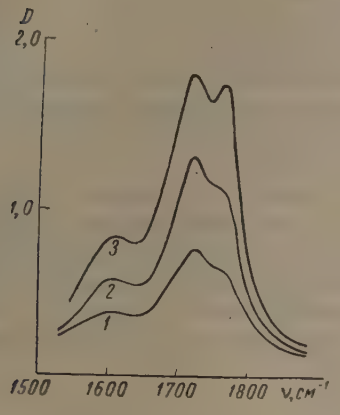


Рис. 1. Зависимость инфракрасных спектров ПВХ от времени старения при 185°: *1* — 17 час, *2* — 30 час, *3* — 50 час

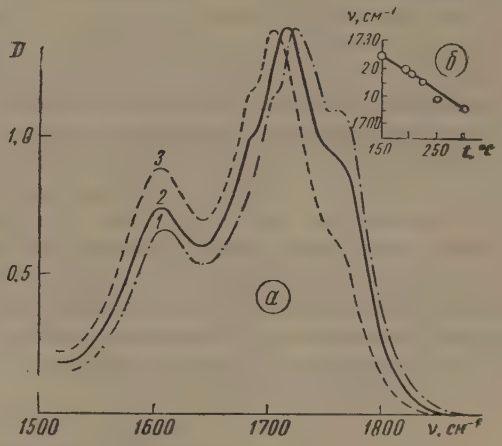


Рис. 2. *а* — Зависимость инфракрасных спектров ПВХ от температуры старения: *1* — 1000 час при 150°, *2* — 6 час при 200°, *3* — 17 мин при 300°. *б* — Зависимость положения максимума полосы поглощения C=O-групп от температуры старения ПВХ

рения растет интенсивность полос 1775 и 1610 $см^{-1}$ относительно полосы 1720 $см^{-1}$. При старении при различных температурах наблюдаются более сложные изменения. На рис. 2 приведены спектры ПВХ, состаренного при 150, 200 и 300°. Для удобства сопоставления время старения этих образцов было подобрано таким образом, чтобы оптические плотности в максимуме поглощения совпадали. С ростом температуры старения наблюдаются следующие изменения: сдвиг максимума поглощения C=O-групп в сторону меньших частот, относительное усиление полосы поглощения 1610 $см^{-1}$ и ослабление полосы 1765 $см^{-1}$.

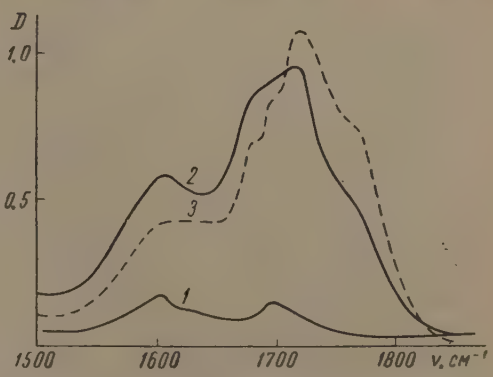


Рис. 3. Спектры ПВХ, состаренного при различных условиях: *1* — 12,5 час при 210° в N_2, *2* — 12,5 час при 210° в N_2 и затем 40 мин при 185° в O_2, *3* — 17,5 час при 185° в O_2

Полоса 1765 $см^{-1}$ относится к поглощению вторичных продуктов окисления, что хорошо согласуется с ростом ее интенсивности при увеличении времени старения, но для объяснения ее поведения при разных температурах нужны дополнительные сведения.

При изменении температуры старения от 150 до 300° максимум полосы поглощения сдвигается на 20 $см^{-1}$ (от 1724 до 1703 $см^{-1}$). Исходя из этого факта, можно предположить, что в состаренном ПВХ при повышении температуры происходит уменьшение относительного содержания альдегидов, а затем и кетонов, и увеличение количества кислот и C=O-связей, сопряженных с C=C.

Сложнее обстоит дело с поглощением в области 1600 $см^{-1}$. Коэффициент поглощения C = C-связей как в ароматических, так и в полиеновых системах сильно зависит от полярности соседних групп [2]. То, что этот факт надо учитывать в случае ПВХ, может быть доказано следующим образом.

В области 1600 $см^{-1}$ сравнивались спектры двух образцов, состаренных при одинаковой температуре, но один в атмосфере кислорода, а другой—азота. Образец, состаренный в азоте, по нашим данным, содержал большее количество C =C-групп, чем образец, состаренный в атмосфере кислорода. Тем не менее, он поглощает в области 1600 $см^{-1}$ много меньше, чем образец, состаренный в кислороде (рис. 3). Но если образец, состаренный в атмосфере азота, поместить затем в кислород, то в первые же минуты интенсивность полос 1610 и 1680 $см^{-1}$ сильно возрастает.

Из вышеизложенного следует, что увеличение интенсивности полосы 1610 $см^{-1}$ со временем и с ростом температуры старения может быть объяснено двумя причинами: увеличением числа поглощающих групп и увеличением коэффициента поглощения уже имеющихся групп за счет появления полярных C=O-связей в молекуле ПВХ.

Авторы выражают благодарность В. М. Чулановскому за ценные советы и обсуждение результатов.

Цитированная литература

1. Bersch C. F., Harvey M. R., Achhammer B. G., J. Res. NBS, 60, *5*, 481 (1958).
2. Stromberg R. R., Straus S., J. Res. NBS, 60, *2*, 147 (1958).
3. Josien M.—L., Fuson N., J. Amer. Chem. Soc., 78, 3049 (1956); Bul. Soc. chim. France, *3—4*, 389 (1952).

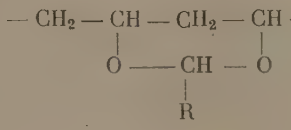
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Г. С. ПОПОВА и Е. В. ШУВАЛОВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОТО- И ТЕРМОСТАРЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Последнее время спектральные методы все чаще привлекаются к изучению процессов старения полимеров. В данной работе методом инфракрасной спектроскопии (спектрометр ИКС-11, призмы NaCl и LiF) исследовалось фото- и термостарение ацеталей поливинилового спирта. В структурной формуле исследованных продуктов, кроме ацетальных групп



имеются также вторичные гидроксильные группы. Термостарение первого члена этого ряда — поливинилформаля (R = H) изучено Бичелом, Фотисом и Хаксом [1]. Задача настоящего сообщения—сопоставление процессов фотостарения (облучение лампой ПРК-2) и термостарения (нагревание при $t = 150°$) для двух других членов ряда: поливинилэтилаля ($R = CH_3$) и поливинилбутираля ($R = C_3H_7$).

Как при фото-, так и при термостарении обоих полимеров происходит уменьшение содержания групп OH, CH и C—O— и накопление групп C=O, на что указывает уменьшение интенсивности поглощения полос в областях 3300÷3600, 2800÷3000, 1300÷1500 и 1100÷1200 $см^{-1}$ и увеличение интенсивности полосы при 1730 $см^{-1}$. Кроме того, в спектре состаренного поливинилэтилаля [2] растет интенсивность полосы 1240 $см^{-1}$, в то время как в спектре состаренного поливинилбутираля наибольший рост интенсивности поглощения наблюдается при 1190 $см^{-1}$ (рис. 1). Согласно данным Томпсона и Торкингтона [3], в области 1240÷1250 $см^{-1}$ поглощают группы C—O— ацетатов, а в области 1180÷1200 $см^{-1}$—группы C—O— пропионатов и более высоких гомологов. Поэтому можно утверждать, что при старении поливинилэтилаля образуются ацетаты, а при старении поливинилбутираля — бутираты. Действительно, если предположить, что разрывается одна связь C—O— и радикал C—O— стабилизуется в карбонильную группу, то в результате такого процесса в случае поливинилэтилаля должны образоваться эфиры уксусной кислоты (ацетаты), а в случае поливинилбутираля — эфиры масляной кислоты (бутираты). Карбонильная полоса таких соединений должна лежать при 1740 $см^{-1}$. В спектрах состаренных образцов поливинилэтилаля [2] и поливинилбутираля (см. рис. 1) карбонильная полоса находится при 1730 $см^{-1}$. Учет полуширины этой полосы и сложного контура позволяет считать, что поглощение эфирной группы маскируется более интенсивным поглощением кетонных групп.

Все факты, изложенные выше, являются общими для обоих типов старения. Различие между ними проявляется при изучении кинетик образования и распада функциональных групп, а также при изучении поведения полосы поглощения OH-групп.

Процесс разложения поливинилбутираля (рис. 2), так же как и процесс разложения поливинилэтилаля [2], разбивается на два последовательных периода. Первый период качественно одинаков для обоих типов

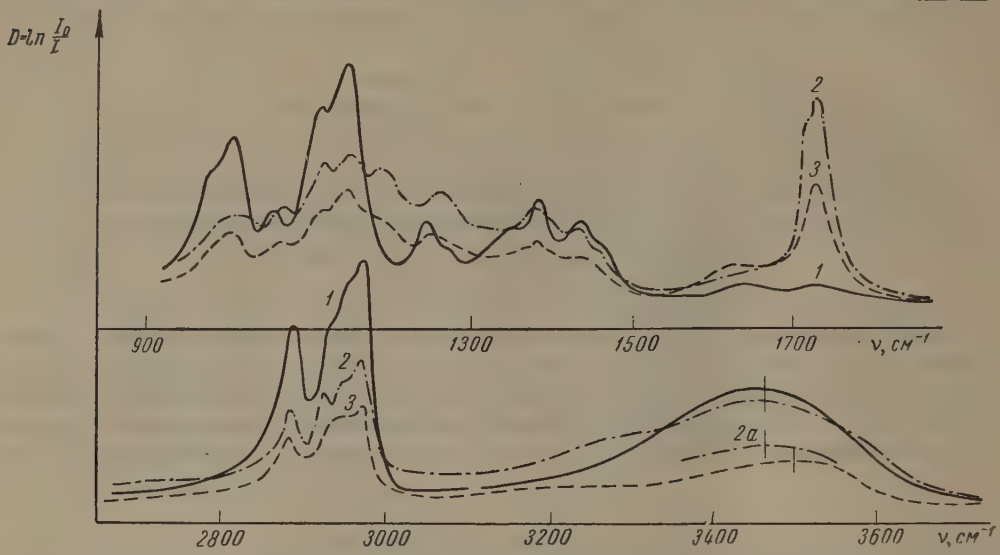


Рис. 1. Спектры поглощения поливинилбутираля в области 900÷3700 см$^{-1}$: *1* — исходный образец, d — 4,6 μ; *2* — после 15 час 40 мин фотостарения, d = 5,4 μ; *2a*— после 50 час фотостарения; *3* —после 300 час термостарения; t — 150°, d = 4,6 μ

старения; во втором периоде при термостарении наблюдается стабилизация процессов накопления и разложения всех групп, при фотостарении идет дальнейшее разложение, причем уменьшается содержание не только исходных групп, но и групп, образовавшихся в первом периоде.

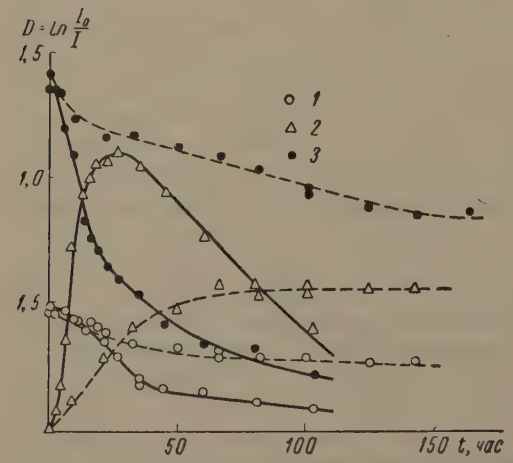


Рис. 2. Изменение во времени интенсивности полос поглощения инфракрасного спектра поливинилбутираля при фото-(сплошная линия) и термостарении (пунктир); d = 5μ : *1* — ОН-группы, *2* — С=О-группы; 3) — С— О-группы

Из рис. 1 видно, что, помимо уменьшения интенсивности полос поглощения ОН-групп, имеющего место для обоих типов старения поливинилбутираля, при термостарении наблюдается сдвиг максимума полосы в сторону бо́льших частот. Подобный же сдвиг обнаружен в спектрах несостаренных образцов поливинилбутираля с различным содержанием ОН-групп. Так, поливинилбутираль, содержащий 59,5; 53,1 и 37,7% гидроксильных групп *, имеет следующие частоты полос поглощения групп ОН: 3390, 3410 и 3465 см$^{-1}$. Этот факт можно объяснить тем, что в ацеталях поливинилового спирта водород гидроксильных групп может быть связан двумя различными типами водородной связи. При первом типе связи протон одной гидроксильной группы связывается с кислородом другой, а при втором типе связи —

* За 100% принято содержание гидроксильных групп в образце поливинилового спирта, из которого получался данный ацеталь.

с кислородом простого циклического эфира, кислородом ацетального кольца. Согласно работе [4], различие частот ОН-групп, связанных водородными связями подобного типа (чистые спирты и растворы спиртов в диоксане), составляет 140÷165 $см^{-1}$. В поливинилбутирале полосы поглощения, соответствующие первому и второму типам связи, перекрываются, и частота суммарной полосы зависит от соотношения их интенсивностей. Наибольшее различие частот ОН-полосы поливинилбутираля и поливинилового спирта ($\nu_{OH} = 3330$ $см^{-1}$) равно 135 $см^{-1}$, т. е. близко к величине, приведенной в [4]. Сдвиг ОН-полосы в результате термостарения легко объясняется изменением относительной интенсивности ОН-полос первого и второго типа.

В заключение следует отметить, что инфракрасная спектроскопия, помимо подтверждения качественной схемы механизма окисления ацеталей, предложенной в работе [1], указывает на существенное различие в процессах фото- и термостарения (см. рис. 2, а также [2]) и необходимость построения различных схем механизма разложения ацеталей поливинилового спирта для разных видов старения. Возможно, что в решение этого вопроса наибольший вклад внесет изучение состава летучих продуктов разложения поливинилэтилаля и поливинилбутираля на разных стадиях фото- и термостарения.

Считаем приятным долгом выразить благодарность В. М. Чулановскому за постоянный интерес к данной работе и ценные советы.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Цитированная литература

1. Beachell H. C., Fotis P., Hucks J., J. Polymer Sci., **7**, 353 (1951).
2. Шувалова Е. В., Высокомолек. соед., **1**, *12* (1959).
3. Thompson H. W., Torkington P., J. Chem. Soc., 640 (1945).
4. Шигорин Д. Н., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, стр. 205.— Изд. Львовск. ун-та, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. И. ПОКРОВСКИЙ и М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасные спектры изотактических полипропилена и полистирола были получены в области 3000÷400 $см^{-1}$ на инфракрасных спектрометрах ИКС-2 и ИКС-11 с призмами из LiF, NaCl и KBr, при толщине пленок полипропилена ~200 μ и полистирола ~25μ. Спектры снимались при различных температурах—от комнатной до температуры, превышающей температуру плавления полимера.

Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения полипропилена: *1* — изотактический полипропилен при 20°, *2*—изотактический полипропилен при 170°, *3*—атактический полипропилен

Спектры поглощения кристаллического и расплавленного изотактического полипропилена в области 800÷900 $см^{-1}$ отличаются не только друг от друга, но и от спектра атактического полипропилена (рис. 1). Кроме того, в спектре поглощения кристаллического полипропилена имеется сильная полоса поглощения при 992 $см^{-1}$, интенсивность которой зависит от степени кристалличности полипропилена (рис. 2).

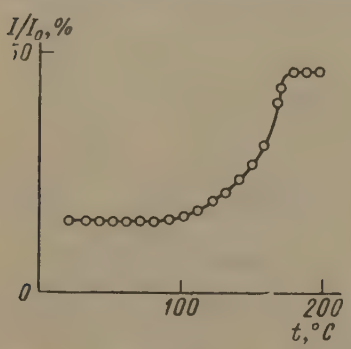


Рис. 2. Зависимость пропускания от температуры в спектре изотактического полипропилена при 992 $см^{-1}$

Так как метод определения «степени аморфности» по «аморфной» полосе поглощения при 790 $см^{-1}$ не позволяет определять точно степень кристалличности высококристаллических образцов [1, 2], то нами была выбрана для этой цели полоса поглощения 992 $см^{-1}$. Для того чтобы избежать измерений толщины анализируемых образцов, мы использовали «внутренний эталон» — полосу поглощения 969 $см^{-1}$, интенсивность которой остается постоянной и не зависит от степени кристалличности образца, что подтверждается анализом по полосе поглощения 790 $см^{-1}$ и определением оптической плотности при 969 $см^{-1}$ той же самой пленки в кристаллическом состоянии и в расплаве. Процент кристалличности полипропилена определялся путем измерения оптической плотности полос поглощения D_1 при 969 $см^{-1}$ и D_2 при 992 $см^{-1}$, с учетом их перекрытия и того факта, что при 100%-ной кристалличности полипропилена $D_2 = 1{,}20\ D_1$. В исследованных нами образцах степень кристалличности доходила до 96%.

В изотактическом полистироле наблюдался ряд полос поглощения в кристаллическом состоянии, исчезавших или сильно ослаблявшихся при плавлении полимера (рис. 3). Наиболее заметными кристаллическими полосами поглощения являются полосы при ~ 775, 840, 916, 1315 и 1360 $см^{-1}$. При этом полоса поглощения ~ 775 $см^{-1}$ исчезает полностью, а в двойной полосе поглощения при 912 $см^{-1}$ остается только низкочастотная компонента при 906 $см^{-1}$. Полоса поглощения 840 $см^{-1}$ несколько

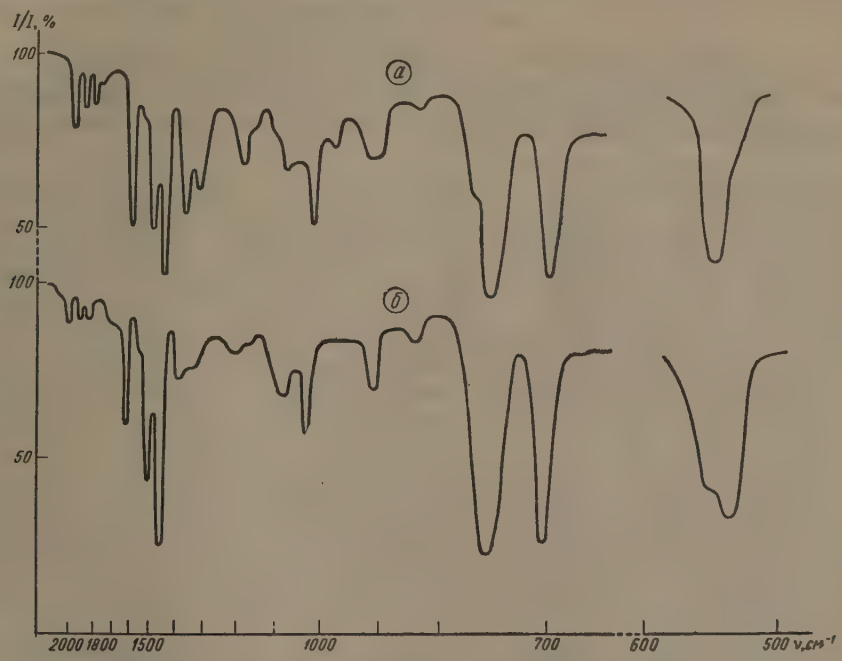


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения полистирола: *а* — изотактического кристаллического, *б* — атактического

смещается при плавлении в область более низких частот. Однако это смещение слишком мало, чтобы по нему можно было определить количественно «степень аморфности». Очевидно, определения кристалличности следует производить по полосе поглощения 775 $см^{-1}$, используя полосу поглощения 700 $см^{-1}$ или ~760 $см^{-1}$ в качестве «внутреннего эталона». При этом, конечно, необходимо иметь градуировочные образцы с заранее известной степенью кристалличности, определенной каким-либо другим методом.

В более длинноволновой области спектра атактического полистирола наблюдаются две полосы поглощения 560 и 540 $см^{-1}$, а в изотактическом — только одна, при 560 $см^{-1}$. В образцах с различной степенью изотактичности интенсивность полосы поглощения при 540 $см^{-1}$ уменьшается с увеличением изотактичности полистирола. Интенсивность полос поглощения не меняется при растворении полистирола. По аналогии с полипропиленом и полиметилметакрилатом полоса поглощения при 540 $см^{-1}$, вероятно, принадлежит синдиотактическому полистиролу, имеющему спектр поглощения, отличающийся от спектра изотактического полистирола.

Цитированная литература

1. Никитин В. Н., Покровский Е. И., Докл. АН СССР, 95, *1*, 109 (1954), Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, *6*, 735 (1954).
2. Покровский Е. И., Волькенштейн М. В., Докл. АН СССР, 115, *3*, 552 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. И. ТАРУТИНА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ФТОРОПЛАСТОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ СТАРЕНИЮ

Политрифторэтилен $(-CF_2-CFH-)_n$, политрифторхлорэтилен $(-CF_2-CFCl-)_n$ и сополимеры тетрафторэтилена с этиленом $(-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-)_n$ и винилиденфторида с трифторхлорэтиленом $(-CF_2-CH_2-CFCl-CF_2)_n$ являются новыми пластиками, обладающими большой стойкостью к действию высоких температур и агрессивных сред. Однако при определенных температурах они могут подвергаться старению. Настоящая работа посвящена изучению этого процесса методом инфракрасных спектров поглощения. Измерения производились на приборе ИКС-11. Для получения спектров использовались пленки толщиной около 100 μ.

Из полученных результатов следует, что термостарение полимеров, содержащих одновременно C—Cl- и C—H- или C—F- и C—H-связи, в основном определяется возможностью разрыва этих связей с выделением HCl и HF. При старении в вакууме это приводит к образованию ненасыщенности или сшиванию цепей, а на воздухе дополняется окислением продукта.

Условия полимеризации могут влиять на термостарение полимера. Так, термостойкость сополимера тетрафторэтилена с этиленом в значи-

Частоты полос поглощения, см$^{-1}$ *

Группа и колебания	$(-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-)_n$	$(-CF_2-CH_2-CFCl-CF_2-)_n$	$(-CF-CFH-)_n$	Группа и колебания	$(-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-)_n$	$(-CF_2-CH_2-CFCl-CF_2-)_n$	$(-CF-CFH-)_n$
$-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ (?) **	1615	1614		$-C\overset{O}{\underset{O}{<}}$ (C=O)	1755	1760	1767
C=C (?)	1677	1678		$-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ (C=O)	1780	1787	
—CF=CH— (C=C)	1720	1721		—CF=CH— (C—H)	3116	3122	

* Значения частот сдвинуты по сравнению с частотами тех же групп в углеводородах. Интерпретация полос производилась на основании сопоставления спектров сополимеров со спектрами модельных веществ и с литературными данными.

** C—O-валентное или OH-деформационное.

тельной мере зависит от наличия разветвленности. Установление этого факта спектральным методом позволило указать путь изменения условий синтеза и получить полимер повышенной термостойкости*.

Сополимер тетрафторэтилена с этиленом подвергался старению на воздухе и в вакууме при 200, 240 и 290°. В спектре этого сополимера наблюдается полоса поглощения 1390 $см^{-1}$, что указывает на существование в цепи сополимера боковых разветвлений с метильной группой на конце. Термостарение сополимера на воздухе зависит от количества разветвлений. В спектре разветвленного образца сополимера (рис. 1, *б*) появились новые полосы поглощения: 1615, 1677, 1755 и 1780 $см^{-1}$ с одновременным появлением окраски (см. таблицу). Очевидно, старение идет главным образом по месту третичного углеродного атома, не влияя, однако, на количество метильных групп, так как интенсивность полос CH_3-групп в процессе старения не изменяется. Зависимость интенсивности окраски сополимера от степени его окисления свидетельствует об образовании под действием кислорода воздуха сопряженных группировок. Увеличение температуры старения до 290° приводит к значительному ускорению процесса старения сополимера на воздухе (более чем в 100 раз) по сравнению со старением при 240° (рис. 1, *в*). Это можно объяснить отщеплением HF, что и подтверждается химическим анализом. Спектр сополимера дополняется еще одной деталью — намечается полоса 1720 $см^{-1}$, которую можно приписать образованию —CF=CH—-групп вследствие отрыва F и H. В спектре сополимера, состаренного в вакууме, полосы поглощения в области 1600÷1900 $см^{-1}$ не наблюдаются (рис. 1, *г*). При этих условиях, очевидно, отщепление HF приводит к сшиванию цепей.

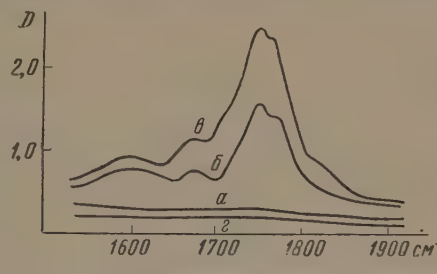


Рис. 1. Спектры поглощения сополимера тетрафторэтилена с этиленом: *а*, *б* — старение на воздухе в течение 260 час при 240° (*а* — малоразветвленный образец, *б* — разветвленный); *в* — 3 часа на воздухе при 290° (разветвл.); *г* — 17 час в вакууме при 290° (разветвл.)

Политрифторэтилен. Термостарение политрифторэтилена изучалось при температуре 240°. При этом в спектре полимера появляется полоса поглощения 1767 $см^{-1}$, которая приписана колебанию C=O в группе $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$. Одновременно увеличивается интенсивность полосы 2987 $см^{-1}$ (валентное колебание C—H-связи полимера) и искажается ее контур. В спектре полимера, состаренного в вакууме, полоса 1767 $см^{-1}$ не наблюдается; очевидно, образуется сшивка. Эти спектральные изменения, так же как и в случае сополимера тетрафторэтилена с этиленом, наблюдаются в спектрах не всех, а лишь ограниченного числа образцов.

Сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом** подвергается значительным изменениям при 300°. Старение при меньших температурах (250 и 270°) протекает во много раз медленнее, а при 200° за сотни часов прогрева вообще не наблюдается изменений в спектре. При старении сополимера на воздухе в его спектре (рис. 2) появляются новые полосы поглощения, которые можно связать с образованием в сополимере кислотных групп (полосы 1614 и 1787 $см^{-1}$), альдегидных (полоса 1760 $см^{-1}$) и ненасыщенности (полосы 1721 и 3122 $см^{-1}$). В спектре сополимера, состаренного в вакууме, появляются

* Синтез этого сополимера произведен С. Г. Малкевич, принимавшей участие в исследовании его старения.

** Работа производилась совместно с дипломанткой Э. И. Блюменталь.

только две последние полосы. Наряду с появлением новых полос поглощения, уменьшается интенсивность основных полос спектра 2983, 3024, 1393 и 1425 $см^{-1}$ (валентные и деформационные колебания CH_2-групп), 970 $см^{-1}$ (колебание C—Cl-связи) и 1100÷1300 $см^{-1}$ (колебания C—F-связей). Таким образом, исследование спектров позволяет сделать следующие заключения об изменениях структуры сополимера при старении.

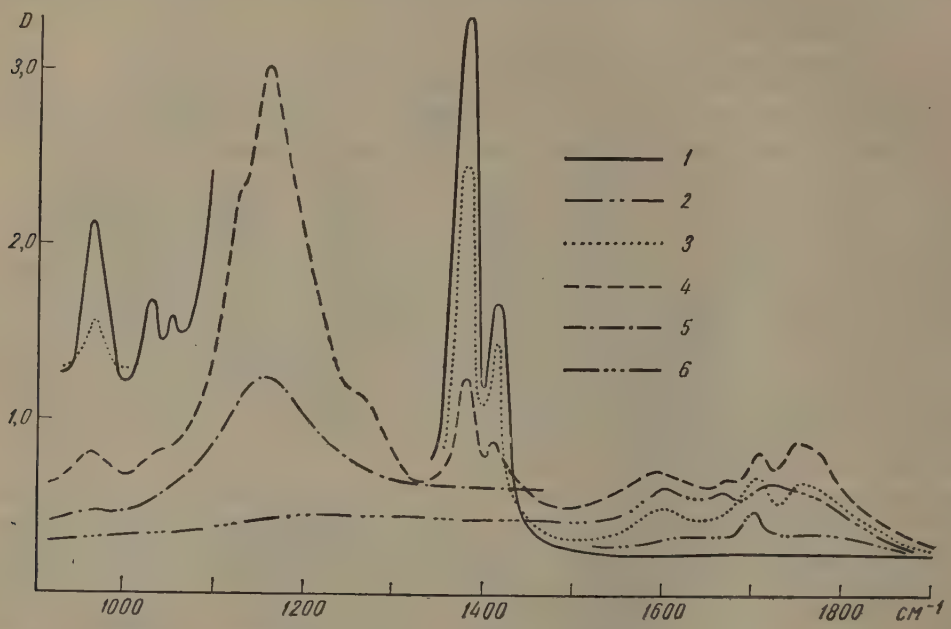


Рис. 2. Спектры поглощения сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом при 300° на воздухе: *1* — до старения, *2* —после 20 час, *3* — 50 час, *4*—60 час, *5* — 70 час, *6*—80 час старения

С первых часов старения сополимера происходит разрушение C—Cl-, C—H- и C—F-связей с образованием —CF=CH— -групп (рис. 2) и выделением HCl и HF (превалирует HCl). Появившиеся двойные связи способствуют окислению сополимера с образованием кислородсодержащих групп. Наблюдающийся сдвиг границы поглощения электронных спектров в видимую область свидетельствует об образовании сопряженных систем.

Политрифторхлорэтилен. В спектре полимера, состаренного в вакууме при 300°, наблюдаются две полосы поглощения 1363 и 1784 $см^{-1}$, связанные с образованием —CF=CF_2-группы. Полоса 1881 $см^{-1}$, приписанная образованию групп —C(=O)F, при старении полимера на воздухе [1] нами не обнаружена. Появляется незначительное поглощение в области 1810 $см^{-1}$, которое можно приписать кислородсодержащим группам иного типа (возможно, кетонного). Добавление воды при старении полимера в вакууме вызывает увеличение интенсивности полос 1363 и 1784 $см^{-1}$, следовательно, вода оказывает каталитическое действие на процесс.

В заключение выражаю глубокую благодарность В. М. Чулановскому за внимание к работе и полезные советы и Л. В. Черешкевич, С. Г. Малкевич и Ц. С. Дунаевской за предоставление образцов полимеров и обсуждение результатов.

Цитированная литература

1. Machio Iwasaki, Machiro Aoki, Rimpei Kojima, Pol. Sci., 25, 377 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Ф. ПОСТОВСКАЯ и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Большое количество различных резиновых изделий работает в контакте с минеральными кислотами. При этом кислоты вызывают глубокие изменения в структуре полимеров, что губительно отражается на их механических свойствах. Вопрос о действии кислот на вулканизаты рассматривается в литературе только с прикладной точки зрения. Совершенно отсутствуют исследования, в которых анализировались бы функциональные группы продуктов превращения вулканизатов под действием минеральных кислот. Знание характера этих продуктов имеет большое практическое и теоретическое значение, так как позволяет установить, какие процессы протекают в вулканизатах под действием минеральных кислот, и, в свою очередь, выяснить элементы механизма этих процессов.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных изменений вулканизатов под действием азотной и соляной кислот. В качестве объектов исследования применялись вулканизаты различных структур: 1) термовулканизат натрий-бутадиенового каучука (СКБ) и 2) термовулканизат дивинилстирольного каучука (СКС-30). Эти вулканизаты имели одинаковое значение равновесного модуля, который пропорционален числу возникающих поперечных связей.

Исследование структурных изменений этих вулканизатов под действием азотной и соляной кислот производилось методом инфракрасной спектроскопии.

Инфракрасные спектры вулканизатов были получены на двухлучевом спектрометре ИКС-2 в интервале 3800÷600 $см^{-1}$. Действию азотной и соляной кислот (25÷50%) были подвергнуты пленки вулканизатов толщиной 30 μ при температурах 25 и 80°. При измерении спектров в целях исключения ошибок, связанных с изготовлением образцов, мы пользовались одним и тем же образцом. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

В спектре очищенного каучука СКБ (см. рис. 1) наблюдаются полосы поглощения при: 680, 720, 910, 965, 992, 1300, 1360, 1437, 1457, 1640, 1825, 1856, 2926, 2979, 3019 и 3080 $см^{-1}$. Подробная интерпретация этих полос дана в предыдущей нашей работе [1]. Рассмотрение спектра термовулканизата СКБ показывает, что процесс термовулканизации сопровождается слабым окислением: в спектре термовулканизата по сравнению с исходным очищенным каучуком появляются новые полосы при 1700÷1710, 1240 и 3450 $см^{-1}$, свидетельствующие о наличии кислородсодержащих групп [2—4]. Полосы 1700÷1710 $см^{-1}$ соответствуют карбонильным

группам $>C=O$, полоса 1240 $см^{-1}$ — группе $-C(=O)-O-R$, полоса 3450 $см^{-1}$ характерна для —OOH- и OH-групп. В спектре пленки, подвергнутой действию азотной кислоты, наблюдается увеличение интенсивности всех полос, соответствующих кислородсодержащим группам, и появление

новых полос поглощения при 759, 854, 1360, 1550 и 1672 $см^{-1}$, интерпретация которых, основанная на литературных данных [5—9], приведена далее.

Полоса поглощения	Вид колебания
759	Деформационное, группы NO_2
854	Валентное, NO в группе R—O—N=
1360	Симметричное валентное, группы NO_2
1550	Антисимметричное валентное, группы NO_2
1672	Валентное, NO в группе R—O—N=O

Эти данные свидетельствуют о том, что при действии азотной кислоты на термовулканизат СКБ в нем протекают два процесса: 1) процесс окисления, сопровождаемый образованием кислородсодержащих групп (гидро-

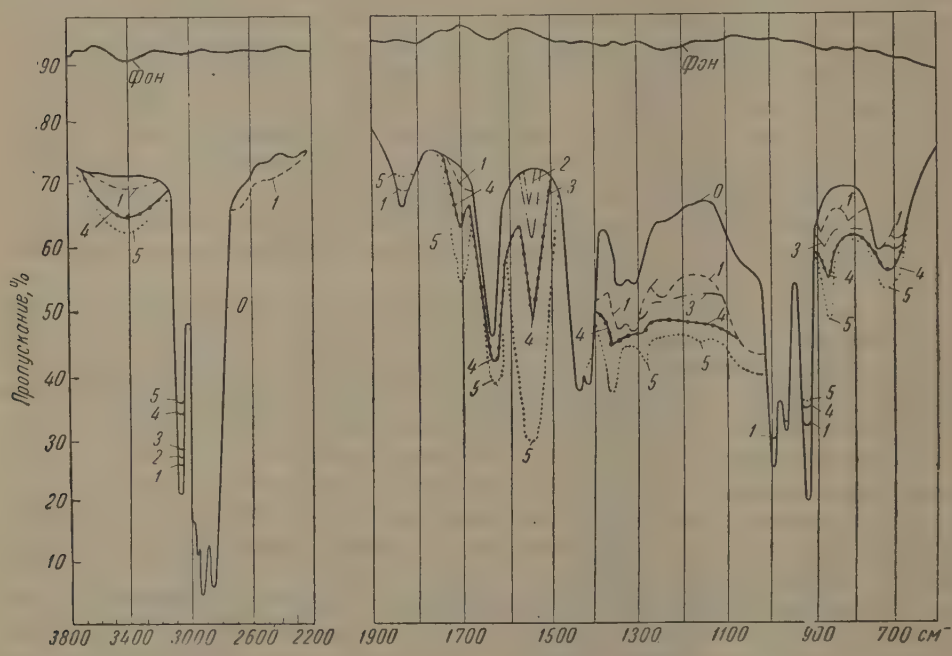


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения термовулканизата натрий-бутадиенового каучука, обработанного азотной кислотой: 0 — очищенный каучук СКБ; *1—5*—термовулканизат СКБ (*1* — необработанный, *2* — обработанный 25%-ной HNO_3 в течение 12 час при 25°, *3* — 25%-ной HNO_3 за 24 час при 25°, *4*—50%-ной HNO_3 за 24 час при 25°, *5*—25%-ной HNO_3 за 1 час при 80°)

перекисных, гидроксильных, карбонильных и др.) и 2) процесс нитрования, приводящий к образованию нитросоединений. Характер продуктов реакции, образующихся при воздействии азотной кислоты на полимер, в большой степени зависит от ее концентрации и температуры. При действии 25%-ной азотной кислоты при 25° накопление кислородсодержащих групп не наблюдается, накопление же нитросоединений имеет место. В то же время при действии 50%-ной азотной кислоты при 25°, наряду с образованием нитросоединений, наблюдается и накопление кислородсодержащих групп. Процессы нитрования и окисления сильно интенсифицируются повышением температуры. Такая же закономерность наблюдается и в случае действия азотной кислоты на термовулканизат дивинилстирольного каучука. Дополнительно, физико-механическими и физико-химическими методами исследования показано, что указанные реакции вызы-

вают глубокие структурные изменения вулканизатов, которые внешне проявляются в их структурировании и деструкции. При нитровании ведущим процессом является структурирование, и при окислении — деструкция.

Анализ спектра пленки термовулканизата СКС-30 (рис. 2), обработанной 25%-ной соляной кислотой при 25°, свидетельствует о том, что вплоть до 6 суток обработки заметных структурных изменений в вулканизате не наблюдается. Хлорсодержащие соединения отсутствуют. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными при помощи других, физико-химических и физико-механических методов исследования; равновесный модуль, относительное удлинение, разрывная прочность, общая ненасыщенность практически не изменяются. По истечении 14 суток обработки появляются полосы при 600, 650 и 700÷750 $см^{-1}$, которые, по литературным данным [10—11], можно отнести к хлорированным соединениям, содержащим один атом хлора при одном атоме

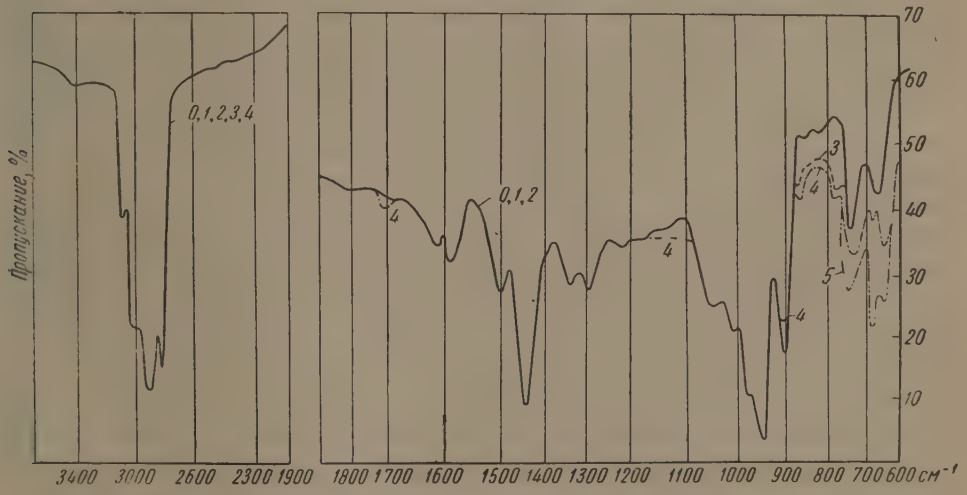


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения термовулканизата дивинилстирольного каучука СКС-30, обработанного 25%-ной соляной кислотой при 25°; 0 — необработанный (контрольный), *1* — обработанный в течение 1 суток, *2*—3 суток, *3*—6 суток, *4*—14 суток, *5*—17 суток

углерода. Наряду с образованием хлорированных соединений наблюдается падение интенсивности полосы поглощения боковых винильных групп — 910 $см^{-1}$. Это уменьшение, по-видимому, связано с присоединением HCl по месту двойной связи в положении 1,2. Увеличение температуры сильно интенсифицирует процесс хлорирования вулканизата.

Данные по изменению физико-механических свойств (равновесного модуля и разрывной прочности) вулканизатов свидетельствует о том, что ведущим процессом при гидрохлорировании является структурирование.

Авторы выражают благодарность В. М. Татевскому, любезно предоставившему возможность измерения спектров указанных выше вулканизатов в его лаборатории, и М. А. Салимову за участие в снятии спектров.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Комитета Совета Министров СССР
по химии

Цитированная литература

1. Постовская А. Ф., Салимов М. А., Кузьминский А. С., Татевский В. М., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, стр. 423.— Изд. Львовск. ун-та, 1957.
2. Barrow G. M., J. Chem. Phys. 21, 2008 (1953).
3. Richards R. E., Burton W. R., Trans. Faraday Soc., 45, 874 (1949).
4. Bellamy L. J., The Infra-Red Spectra of Complex Molecules.—1955.
5. Brand J. C. D., Cawthen T. M., J. Amer. Chem. Soc., 77, 319 (1955).
6. Harzberg, The Spectra of Diatomic Molecules.— D. Van Nostrand Co, 1950.
7. Masson J., Dunderdale J., J. Chem. Soc., 754 (1956).
8. Kross Robert D., Fassel V. A., J. Amer. Chem. Soc., 78, *17*, 4225 (1956).
9. Rendall H. M., Fowler R. G., Infra-Red determination of organic structures.— D. Van Nostrand Co, Torento, New York, London, 1952.
10. Rendall H. M., Fowler R. G., Fuson, Dange, Infra-Red determination of organic structures.— D. Van Nostrand Co., 1949.
11. Thompson, Torkington, Proc. Roy. Soc. A, 184, 21 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. А. ПЕТРОВ и Т. В. ЯКОВЛЕВА

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫМИ

1. В ряде исследований нашей лаборатории было показано, что диеновые углеводороды легко реагируют с галогенопроизводными, особенно аллильного типа, в присутствии хлоридов Sn, Ti, Zn, Fe и других металлов с образованием смесей теломеров состава $R—(C_nH_{2n-2})_x—Cl$ [1—4]. Таким путем из изопрена и его гидрохлоридов получается смесь веществ, содержащая значительные количества геранилхлорида — важного полупродукта в производстве цитраля для нужд витаминовой и парфюмерной промышленности [4]. Этот путь предполагается использовать для крупного производства цитраля в нашей стране.

2. В результате присоединения к диенам галогенопроизводных могут получаться 1,2- и 1,4-продукты. Установление их строения химическими методами достаточно трудоемко. В нашей лаборатории для установления строения теломеров широко были использованы инфракрасные спектры. О строении теломеров мы судили по: 1) положению и интенсивности полос валентных колебаний кратных связей (группировкам $—CH=CH_2$, $—CH=CH—$ и $C=CH_2$ отвечают, соответственно, частоты около 1635, 1660 и 1680 $см^{-1}$), 2) наличию соответствующих полос деформационных колебаний в области 800÷1000 $см^{-1}$ ($—CH=CH_2$: 920 и 980 $см^{-1}$, $—CH=CH—$: 960 $см^{-1}$ и т. д.) и 3) наличию полосы валентного колебания $=C—H$ 3030 $см^{-1}$ или ее обертона около 6100 $см^{-1}$, характерного для конечной группировки $C=CH_2$. В каждом случае мы пытались использовать все эти три способа, однако это было не всегда возможно.

Теломеры из аллильных галогенопроизводных содержат минимум две двойные связи одинакового или различного характера замещения. В последнем случае не всегда удавалось разрешить две частоты в области 1650 $см^{-1}$. Две другие области спектра позволяли безошибочно определять строение теломеров.

3. В одном из простейших случаев при теломеризации дивинила с его гидрохлоридами получается два продукта состава $C_8H_{13}Cl$ [2]. В спектре первого, наряду с полосами группировки $—CH=CH—$, имеются также полосы винильной группы. Это указывает на строение

$$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CHCl—CH=CH_2,$$

которое было подтверждено химическими методами. В спектре второго продукта резко выражены полосы группировки $—CH=CH—$, полосы же винильной группы весьма слабы. На основании этих данных основной части второго продукта было приписано следующее строение, также доказанное химическими методами:

$$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—Cl.$$

В данном случае полосы валентных колебаний кратных связей (винильной группы и группировки $—CH=CH—$) хорошо разделяются. В других случаях, например, в спектрах двух изомерных аддуктов 2-хлорпентена-3 к дивинилу, эти полосы не разрешаются, однако изомеры резко

отличаются по спектру в области 900÷1000 $см^{-1}$, и только первый из них имеет обертон около 6100 $см^{-1}$ [3].

4. В некоторых случаях, например, при теломеризации 2-хлорпентена-3 с изопреном, пипериленом и хлоропреном, получаются на 85÷90% 1,4-аддукты. В спектрах этих теломеров оказываются хорошо выраженными только полосы группировки —CH=CH— и отсутствуют или очень слабо выражены полосы винильной группы. После удаления из смеси большей части 1,4-изомера реакцией с уротропином в остатке удается обнаружить 1,2-продукты [3].

5. При помощи инфракрасной спектроскопии был решен вопрос о практической тождественности теломеров, получающихся из аллильных изомеров. В случае первично-вторичных и первично-третичных аллильных изомеров получаются преимущественно продукты, образованные за счет первичного изомера, независимо от того, какой изомер взят в реакцию. Однако в небольшой степени реакция идет и за счет второго изомера. Это было доказано сравнением спектров продуктов исчерпывающего гидрирования теломеров со спектрами ожидаемых предельных углеводородов [2].

6. Наиболее интересным в практическом отношении и в то же время наиболее сложным является анализ смеси теломеров, получающихся в реакции изопрена с его гидрохлоридами. Инфракрасные спектры позволяют обнаружить в этой смеси геранил-, линалил- и терпенилхлориды, а также хлорид с неустановленным строением [4].

7. Инфракрасная спектроскопия была использована и для идентификации цитраля, полученного из вышеуказанной смеси теломеров реакцией Соммле [5]. Было показано, что синтетический цитраль не идентичен с обычным и природным, содержит больше нераля и примесь неустановленного строения. К тем же выводам привело исследование спектров комбинационного рассеяния и ультрафиолетового поглощения синтетического цитраля.

8. Аналогичные исследования были проведены и с некоторыми высшими теломерами, причем было показано, что строение их приблизительно соответствует строению простейших аддуктов.

Цитированная литература

1. Петров А. А., Лээтс К. В., Ж. общ. химии, 26, 1113 (1956).
2. Петров А. А., Бальян Х. В., Бунина-Криворукова Л. И., Яковлева Т. В., Ж. общ. химии, 29, 5, 1576 (1959).
3. Петров А. А., Разумова Н. А., Генусова М. Л., Ж. общ. химии, 28, 1128, 2132, 3220 (1958); Научн. доклады Высшей школы, 1, 530 (1958); 2, ? (1959).
4. Петров А. А., Бальян Х. В., Херузе Ю. И., Шварц Е. Ю., Черенкова Л. Л., Ж. общ. химия 28, 1435 (1958).
5. Петров А. А., Бальян Х. В., Херузе Ю. И., Шварц Е. Ю., Яковлева Т. В., Ж. общей химии, 29, 445 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

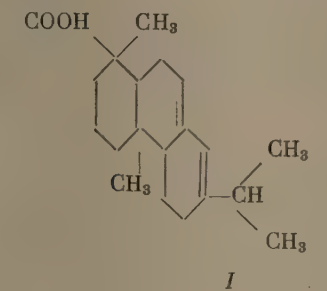
Н. А. БОРИСЕВИЧ, Н. И. МАКАРЕВИЧ, А. М. ПРИМА, И. И. БАРДЫШЕВ и Е. А. ЧЕРЧЕС

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ПО ИХ ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

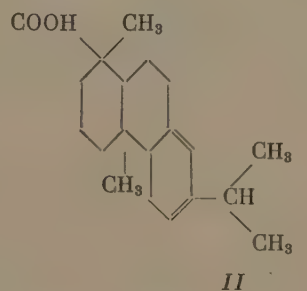
Смолы хвойных пород (сосны, ели, кедра и др.), содержащие в основном терпеновые углеводороды и смоляные кислоты, широко используются для производства скипидара и канифоли — ценных продуктов, применяющихся в лакокрасочной, бумажной, мыловаренной, мебельной и других отраслях промышленности.

Смоляные кислоты близки по своему строению и легко подвергаются изомеризационным превращениям. Этим объясняется то обстоятельство, что до последнего времени не были выделены индивидуальные смоляные кислоты. Лишь недавно химикам удалось установить те индивидуальные кислоты, из которых состоят природные смеси смоляных кислот.

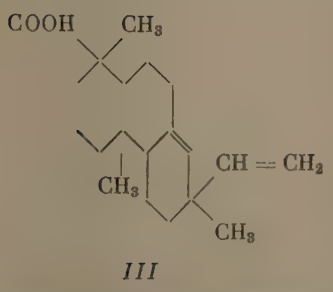
В связи с большими трудностями, возникающими при химическом анализе смесей смоляных кислот в процессе производства, большое значение приобретают спектральные методы анализа этих веществ. Однако инфракрасные спектры многих смоляных кислот до сих пор не исследованы. В настоящей работе тщательно изучены инфракрасные спектры абиетиновой *I*, левопимаровой *II*, декстропимаровой *III* и дегидроабиетиновой *IV* кислот.



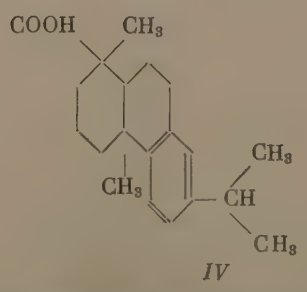
I



II



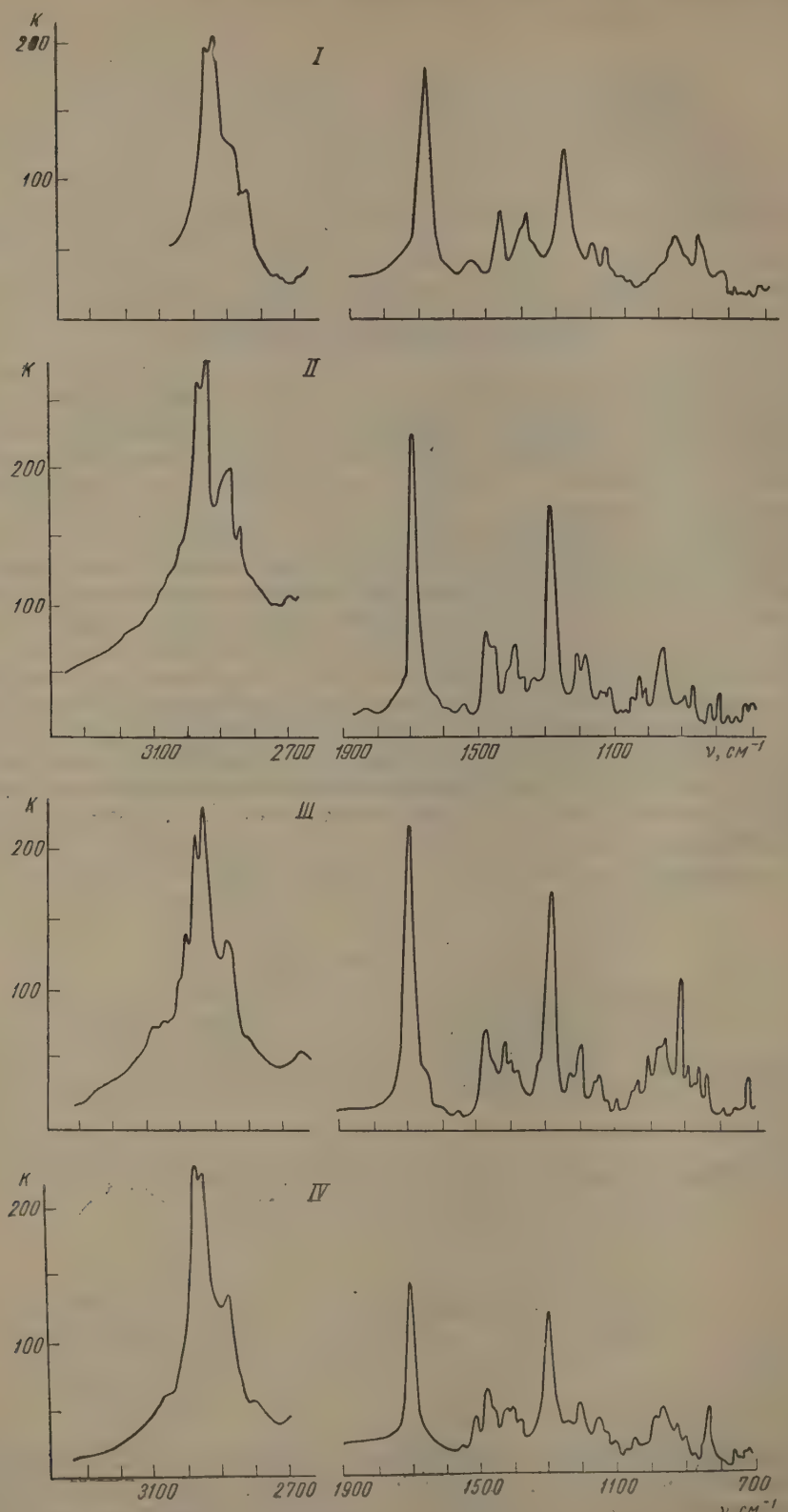
III



IV

Инфракрасные спектры растворов смоляных кислот в CCl_4 и образцов, полученных прессованием кислот с бромистым калием в вакууме под давлением 4 000 кг см$^{-2}$, измерялись при помощи спектрометра ИКС-11. Спектры растворов и прессованных образцов практически совпали.

Из сопоставления изученных спектров (см. рисунок) видно, что в области частот валентных колебаний групп CH, CH_2 и CH_3 спектры кислот



Инфракрасные спектры прессованных образцов смоляных кислот: *I* — абиетиновой, *II* — левопимаровой, *III* — декстропимаровой, *IV* — дегидроабиетиновой; *K* — молекулярный коэффициент поглощения

I, *II* и *IV* отличаются незначительно. Заметное отличие спектра *III* в этой области от спектров трех остальных кислот следует связать с наличием винильной группировки —CH=CH$_2$.

Частоты полос поглощения, соответствующих группам C=O и COH, 1685 и 1282 см$^{-1}$ оказались мало чувствительными к изменению остальной структуры молекул кислот. Интенсивность этих полос заметно изменяется при переходе от одного вещества к другому.

В области частот двойной связи C=C наблюдается следующее. В спектрах *I*, *II* и *IV* имеется по полосе 1544 см$^{-1}$ различной интенсивности. Интенсивная полоса 1631 см$^{-1}$ в спектре *III* связана с наличием упомянутой винильной группы. Отметим попутно, что с ней же связана другая интенсивная полоса в спектре *III* — 1409 см$^{-1}$. Кроме того, в спектре *IV* имеется полоса 1502 см$^{-1}$, характерная для бензольного кольца. Отсутствие другой полосы, характерной для бензольного кольца в области ~1600 см$^{-1}$, по-видимому, связано с тем, что она маскируется краем сильной полосы 1685 см$^{-1}$.

Наконец, следует отметить ряд интенсивных полос в области 800÷÷1100 см$^{-1}$, которые наиболее характерны для соответствующих кислот 893 см$^{-1}$ (*I*), 1007 и 1024 см$^{-1}$ (*II*) и 821 см$^{-1}$(*IV*), по-видимому обусловленные колебаниями скелета молекул, а также резкую полосу 905 см$^{-1}$ (*III*), связанную с винильной группой.

Приведенные результаты изучения спектров смоляных кислот не противоречат полученным нами ранее данным по инфракрасным спектрам сходных с ними по строению веществ: ретена, фихтелита и фенантрена [1].

Таким образом, наряду с общим сходством инфракрасных спектров изученных смоляных кислот имеют место и характерные различия, по которым можно идентифицировать каждую из них. В дальнейшем предполагается разработать метод количественного анализа смесей смоляных кислот по их инфракрасным спектрам.

Цитированная литература

1. Макаревич Н. И., Скриган А. И., Борисевич Н. И., Сборник докладов 1-го научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа. — Республ. дом научно-технической пропаганды Совнархоза БССР, Минск, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Б. И. СТЕПАНОВ, Р. Г. ЖБАНКОВ и И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

До сих пор инфракрасная спектроскопия при исследовании целлюлозы применялась недостаточно, что связано с трудностью получения спектров волокнистых материалов из-за их большого светорассеяния.

Большинство инфракрасных спектров целлюлозы получено для пленок регенерированной целлюлозы или целлофана, т. е. для измененных целлюлозных материалов. Между тем лишь изучение волокнистых целлюлоз может дать представление об истинном спектре целлюлозы. Распространенные методы уменьшения светорассеяния — растворение волокнистых целлюлоз, помещение их в иммерсионные среды — могут привести к серьезным деструктивным изменениям и, кроме того, не дают достаточного эффекта в широком спектральном интервале.

Сущность метода заключается в прессовании волокон целлюлозы, просеянных через грубое сито, без добавления каких-либо примесей.

При помощи данной методики получены спектры различных целлюлоз в области от 2,5 до 15 μ. На основании сопоставления спектров нативной целлюлозы и ее производных предложена интерпретация всех основных полос в спектре целлюлозы.

В спектрах нативных целлюлоз наблюдались полосы в области: 3330, 2940, 1650, 1428, 1360, 1340, 1325, 1290, 1225, 1190, 1150÷910 и 705 $см^{-1}$. Полоса 3330 $см^{-1}$ (валентные колебания OH) чувствительна к характеру гидроксильной группы и разрыву водородных связей.

В спектрах окисленных целлюлоз (кроме диальдегидцеллюлозы) появляется интенсивная полоса 1740 $см^{-1}$ (C=O). В спектрах целлюлозы, окисленной двуокисью азота, интенсивность полосы 1740 $см^{-1}$ не пропорциональна содержанию карбоксильных групп, а проходит через максимум, как и общее содержание карбонильных и карбоксильных групп. С увеличением степени окисления целлюлозы двуокисью азота сильно уменьшается интенсивность полос: 1430, 1360, 1340 и 1325 $см^{-1}$, а поглощение в области 1280÷1160 $см^{-1}$ увеличивается. При окислении периодатом наблюдается незначительное уменьшение поглощения в области 1400÷1300 $см^{-1}$, а также исчезновение слабой полосы 1190 $см^{-1}$. Спектр дикарбоксилцеллюлозы характерен бо́льшим, чем в спектре монокарбоксилцеллюлозы, поглощением в области 1280÷1190 $см^{-1}$ и заметно меньшим — в области 1430÷1280 $см^{-1}$ (CH_2OH).

При нитрации целлюлозы в ее спектре появляется интенсивная полоса 1290, полосы 1390 и 1200 $см^{-1}$. Спектр негидролизованного остатка целлюлозы отличается от спектра нативной целлюлозы лишь заметно большей интенсивностью полосы 1190 $см^{-1}$.

Спектр диальдегидцеллюлозы характеризуется сильно размытым поглощением в области 900 $см^{-1}$. В спектре целлюлозы со значительным числом карбоксильных групп появляется слабая полоса 955 $см^{-1}$. В спектре целлюлозы, окисленной двуокисью азота, появляется интенсивная полоса 870 $см^{-1}$ и слабая — 770 $см^{-1}$. Спектр мерсеризованной целлюлозы характерен резким увеличением поглощения в области 910 $см^{-1}$, появлением слабой полосы 980 $см^{-1}$, значительным уменьшением поглощения в области 1430, 1340 и 1325 $см^{-1}$ и некоторым уменьшением в области 1290 и

1225 $см^{-1}$. В спектре целлюлозы, обработанной 12% NaOH, характерные особенности спектра мерсеризованной целлюлозы весьма заметны.

При сравнении спектров целлюлоз, регенерированных после щелочной обработки в вискозном производстве классическим методом и в аппаратах «ВА», был сделан вывод о неравномерности протекания процесса взаимодействия целлюлозы со щелочью в аппаратах «ВА». Последнее дало возможность наметить путь улучшения качества вискоз в аппаратах «ВА».

Методы инфракрасной спектроскопии весьма удобны для исследования ионообменных свойств окисленных целлюлоз. Анализ спектров различных окисленных целлюлоз показал, что в химическую связь с катионами вступают, в основном, карбоксильные группы.

Рассмотрение спектров окисленных целлюлоз, обработанных основными красителями, показало, что красители способны химически связываться карбоксильными группами целлюлозы. Сравнение спектров моно- и дикарбоксилцеллюлозы показало, что карбоксильные группы во втором и третьем положении активнее взаимодействуют с красителем, чем уроновые карбоксильные группы. Спектроскопическим методом удается определить как общую величину сорбции красителя, так и сорбцию красителя, взаимодействующего с карбоксильными группами. Другие методы для данной цели неудовлетворительны.

Методы инфракрасной спектроскопии оказались полезными и в анализе других химических превращений в структуре целлюлозы.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. О. БУЛАНИН

АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ДЕЙТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

1. Дейтероорганические соединения находят обширное применение в химии при изучении вопросов о взаимном влиянии атомов в молекуле, подвижности водородных атомов, роли растворителя и многих других. В ходе синтеза дейтероорганических соединений постоянно возникает необходимость в контроле их изотопного состава. Контроль может осуществляться либо путем сжигания с последующим изотопным анализом образованной воды, либо масс-спектрометрически, либо, наконец, при помощи инфракрасных спектров поглощения. В ряду перечисленных метод инфракрасных спектров обладает наибольшими достоинствами. Высокая избирательность этого метода дает возможность устанавливать распределение дейтерия по отдельным группам, анализ требует минимальных количеств вещества, а анализируемый образец не разрушается.

2. Точность анализа по инфракрасным спектрам зависит в первую очередь от того, какие полосы поглощения анализируемой смеси — основного компонента или примесей — выбираются в качестве аналитических. Под примесями мы в данном случае понимаем недейтерированные или в недостаточной степени дейтерированные молекулы, присутствующие в образце. Проведение анализа по полосам основного компонента требует определения их коэффициентов поглощения. Для этого нужно располагать либо чистым образцом изучаемого дейтероорганического соединения, либо образцом, изотопический состав которого установлен независимым методом, например по сжиганию. Точность анализа по полосам основного компонента в благоприятных условиях (отсутствие наложений) составляет 7÷10%.

Гораздо более высокая точность может быть достигнута при анализе по полосам примеси. Это связано с тем, что содержание примеси в образце обычно невелико — порядка нескольких процентов. Так, если, как и в предыдущем случае, концентрация примеси определена с точностью 10%, то при содержании примеси в образце 2% концентрация основного компонента будет, очевидно, определена с точностью 0,2%. Как правило, такая точность превышает необходимую, что дает возможность применять приближенные методы анализа на примесь, например пользоваться литературными данными об интенсивностях аналитических полос. Последнее особенно удобно, когда примесями являются частично дейтерированные продукты.

3. Наиболее просто изотопный состав дейтероорганических соединений определяется в тех случаях, когда анализу подлежат молекулы с одной X—D-группой. В роли примеси при этом выступают молекулы, вообще не содержащие дейтерия, и поэтому определение коэффициентов поглощения их полос не представляет никаких затруднений. Примерами таких анализов могут служить разработанные в нашей лаборатории методики определения изотопного состава дейтерохлороформа $CDCl_3$, монодейтеробензола C_6H_5D, дейтерометанола CH_3OD и дейтероуксусной кислоты CH_3COOD.

При анализе $CDCl_3$ на примесь $CHCl_3$ в качестве основной аналитической была выбрана полоса CH валентного колебания $CHCl_3$, расположенная около 3028 $см^{-1}$. Для контроля анализ был приведен и по полосе деформационного CH-колебания при 1200 $см^{-1}$. Анализ по полосе 3028 $см^{-1}$ дал концентрацию $C_{CDCl_3} = (99{,}08 \pm 0{,}07)\%$. Анализ по полосе 1200 $см^{-1}$ — $C_{CDCl_3} = (99{,}11 \pm 0{,}10)\%$. Анализ монодейтеробензола C_6H_5D на примесь легкого бензола C_6H_6 проводился по составной полосе C_6H_6 при 2211 $см^{-1}$, а также по основной полосе C_6H_6 при 674 $см^{-1}$ (колебание ν_4). Налагающееся поглощение C_6H_5D ограничивает чувствительность анализа, который дал результат $C_{C_6H_5D} > 97{,}5\%$. Для контроля образец C_6H_5D был проанализирован методом протонного магнитного резонанса. Результат анализа: $C_{C_6H_5D} = (92 \pm 10)\%$.

При анализе дейтерометилового спирта CH_3OD на примесь легкого метанола CH_3OH в качестве аналитической была выбрана полоса валентных колебаний OH-группы, расположенная при 3330 $см^{-1}$. Эта же полоса служила для определения изотопного состава гидроксильных групп в образце полностью дейтерированного метанола CD_3OD. Наконец, полоса валентных колебаний OH (область 3200 $см^{-1}$) применялась и для анализа изотопного состава карбоксильных групп дейтероуксусной кислоты CH_3COOD. В последнем случае для контроля был проведен анализ по полосе поглощения CH_3COOH при 1182 $см^{-1}$, а также по полосе 947 $см^{-1}$ неплоских деформационных OH-колебаний. Результаты анализа по разным полосам совпадают.

При определении изотопного состава дейтерометана CD_4 в спектре анализируемого образца, кроме полос основного компонента, были найдены полосы 2990, 2140, 1035,5 и 1002 $см^{-1}$, приписанные CHD_3, и очень слабая полоса 1238 $см^{-1}$, принадлежащая CH_2D_2. Низкое содержание CHD_3 и CH_2D_2 позволило оценить их концентрации, привлекая литературные данные об интенсивностях полос 2140 и 1238 $см^{-1}$.

Автор благодарит В. М. Чулановского за постоянное внимание и интерес к настоящей работе.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. А. ПЕТРОВ и Т. В. ЯКОВЛЕВА

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ К ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

С целью установления основных закономерностей в реакциях ениновых систем в нашей лаборатории было изучено присоединение к различным образом построенным винилацетиленовым углеводородам ряда электрофильных (бром, хлорйод, йод, галогеноводороды, алкилгипогалогениты), нуклеофильных (вода, спирты, амины) и радикальных (литий-алкилы, диазосоединения) реагентов [1—8]. Во всех случаях наиболее ясные выводы о строении полученных аддуктов позволили сделать инфракрасные спектры.

В результате присоединения к винилацетиленам различных аддендов могут получаться 1,3-диеновые (1,2-присоединение), ацетиленовые (3,4-присоединение) и алленовые (1,4-присоединение) соединения. Все они имеют в инфракрасных спектрах весьма характерные полосы: 1,3-диеновые — в области 1600 $см^{-1}$; ацетиленовые, в зависимости от характера замещения, — в области 2100 или 2200 $см^{-1}$; алленовые — в области 1960 $см^{-1}$. Кроме этих частот кратных связей для определения строения полученных продуктов, были использованы соответствующие частоты валентных и деформационных CH-колебаний.

Так, например, в результате присоединения брома к незамещенному винилацетилену были получены преимущественно два вещества: нижекипящее имело интенсивные полосы замещенной бромом 1,3-диеновой группировки 1558 и 1621 $см^{-1}$, а также деформационные частоты винильной группы 928 и 969 $см^{-1}$; вышекипящее — интенсивную полосу алленовой группировки 1960 $см^{-1}$. Таким образом, инфракрасные спектры приводили к формулам (I) и (II), которые были подтверждены и химическими методами [1]:

$$CHBr = CBr - CH = CH_2; \quad (I)$$

$$CHBr = C = CH - CH_2Br; \quad (II)$$

$$CH \equiv C - CHBr - CH_2Br. \quad (III)$$

Методами инфракрасной спектроскопии удалось доказать образование в малых количествах и третьего возможного изомера. Действительно, в спектре дибромидов имелась частота около 3300 $см^{-1}$, которую можно было отнести только к дибромиду с конечной ацетиленовой группировкой.

В результате присоединения брома к винилалкилацетиленам были получены дибромиды, в спектрах которых были найдены практически только частоты тройной связи, на основании чего им было придано строение (IV), также подтвержденное химическими методами [2]. Таким же образом для дибромидов алкенилацетиленов было доказано преимущественно алленовое строение (V) [2]:

$$R - C \equiv C - CHBr - CH_2Br; \quad (IV)$$

$$R - CHBr - CH = C = CHBr. \quad (V)$$

Аналогичный порядок присоединения брома был доказан спектроскопически для случая фенилированных винилацетиленов [3].

В то же время было показано, что йод, независимо от строения углеводорода, присоединяется практически только по тройной связи [4].

В результате присоединения к винилалкилацетиленам нуклеофильных реагентов — воды и спиртов — были получены алкилпропенилкетоны или их энольные эфиры, что также было доказано химически и спектроскопически [6].

Такие радикальные реагенты, как литий-алкилы, давали исключительно алленовые соединения [7], в то время как ароматические диазосоединения (в реакции галогенарилирования) [8] присоединялись преимущественно по двойной связи с образованием ацетиленовых соединений.

Наиболее надежно выявляется при помощи инфракрасных спектров структура соединений, содержащих конечную ацетиленовую группировку, так как частота валентных CH-колебаний этой группировки весьма интенсивна и находится в области 3300 $см^{-1}$, где не наблюдается каких-либо других частот. Обнаружение двузамещенных ацетиленов по валентным частотам ацетиленовой связи менее надежно из-за небольшой интенсивности этой частоты в спектрах некоторых аддуктов.

Обнаружение алленовых соединений по частоте 1960 $см^{-1}$ может встретить затруднения, так как некоторые 1,3-диеновые соединения также поглощают вблизи этой области. С таким, например, случаем мы встретились при изучении бромирования винилфенилацетилена [3].

Обнаружению 1,3-диеновых соединений может мешать частота, характерная для некоторых ацетиленовых соединений, появляющаяся в области 1640÷1720 $см^{-1}$. В этом случае особенно внимательно следует анализировать спектры в области деформационных CH-колебаний.

Инфракрасные спектры были использованы и для установления строения продуктов присоединения различных веществ к винилацетиленовым спиртам [9] и эфирам кислот [10].

Цитированная литература

1. Петров А. А., Семенов Г. И., Сопов Н. П., Ж. общ. химии, **27**, 928 (1957).
2. Петров А. А., Порфирьева Ю. И., Ж. общ. химии, **23**, 1867 (1953); там же, **27**, 1805, 2076 (1957); Докл. АН СССР, **90**, 561 (1953).
3. Петров А. А., Яковлева Т. В., Ж. общ. химии, **29**, 1878 (1959).
4. Петров А. А., Порфирьева Ю. И., Яковлева Т. В., Мингалева К. С., Ж. общ. химии, **28**, 2320 (1958).
5. Альбицкая В. М., Бляхман Е. М., Петров А. А., Яковлева Т. В., Ж. общ. химии, **29**, 2278 (1959).
6. Петров А. А., Купин Б. С., Ж. общ. химии, **28**, 1999 (1958).
7. Петров А. А., Кормер В. А., Докл. АН СССР, **125**, 1041 (1959).
8. Петров А. А., Бальян Х. В., Херузе Ю. И., Яковлева Т. В., Ж. общ. химии, **29**, 2101 (1959).
9. Петров А. А., Ралль К. Б., Ж. общ. химии, **27**, 2402 (1957).
10. Петров А. А., Ралль К. Б., Семенов Г. И., Ж. общ. химии, **28**, 424 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. К. РУДНЕВСКИЙ и Н. Н. ВЫШИНСКИЙ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТР ГЕКСАЭТИЛДИСВИНЦА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ В ТЕТРАЭТИЛСВИНЦЕ

Тетраэтилсвинец (ТЭС) является в настоящее время распространенным антидетонатором. Гексаэтилдисвинец (ГЭС), образуясь, согласно [1], в качестве побочного продукта при промышленном получении ТЭС, снижает его качества и химическую устойчивость. Однако пока еще нет надежных методов определения ГЭС в ТЭС. Настоящая работа посвящена исследованию возможности спектрофотометрического определения ГЭС в ТЭС.

Колебательные и электронный спектры ТЭС изучались рядом исследователей [2—6]. Спектр ГЭС, судя по известной нам литературе, до сих пор не изучался.

ИК-спектр ГЭС был нами изучен в области от 1,5 до 25 μ при помощи спектрометра ИКС-2 и монохроматора ЗМР-2. Существенных отличий между ИК-спектрами ГЭС и ТЭС в этой области не обнаружено, что исключает возможность их использования при решении поставленной задачи. Различие электронных спектров (рис. 1) этих соединений, полученных при помощи спектрофотометра СФ-4, позволило разработать метод количественного определения ГЭС в ТЭС.

Если в случае двухкомпонентной системы выполняется закон Ламберта — Бэра и плотность постоянна, то суммарная оптическая плотность для определенной длины волны линейно зависит от концентрации определяемого компонента. Такая зависимость имеет место для растворов ГЭС в ТЭС (рис. 2, график *1*). Относительная ошибка определения ГЭС в интервале концентраций 0,5÷3,5% составляет $\pm 5\%$.

При содержании ГЭС более 3÷4% оптическая плотность резко увеличивается, поэтому мы разбавляли анализируемые пробы *н*-гептаном. Концентрация ГЭС после разбавления определялась по графику *2* (рис. 2). Затем рассчитывалась исходная концентрация ГЭС в ТЭС. Однако в области 320 $m\mu$ ТЭС поглощает; поэтому из графика *2* мы получаем завышенное содержание ГЭС, так как при этом не учитывается это поглощение.

Нетрудно показать, что при выполнении закона Ламберта — Бэра найденная по графику *2* величина концентрации ГЭС в пробе C' линейно зависит от ее действительного значения C, а именно:

$$C' = C\left(1 - \frac{1}{a}\right) + \frac{100}{a},$$

где a — отношение коэффициентов поглощения ГЭС и ТЭС в области 320 $m\mu$. Это позволяет легко вводить соответствующую поправку. Относительная ошибка определения ГЭС этим приемом составляет $\pm 4\%$. Уменьшение ошибки обусловлено увеличением толщины разборной кюветы.

Описанная методика определения ГЭС в ТЭС была использована при изучении реакции фото- и термораспада ТЭС в отсутствие кислорода воздуха. Было установлено, что при облучении ультрафиолетовым светом (рис. 3) и при нагревании ТЭС его оптическая плотность возрастает. Было сделано предположение, что в жидкофазных продуктах распада ТЭС со-

держится ГЭС. Это предположение подтвердилось также полярографическим [7] и химическим методами анализа.

Сопоставление результатов спектрофотометрических и полярографических измерений концентрации ГЭС в продуктах терморазпада ТЭС по-

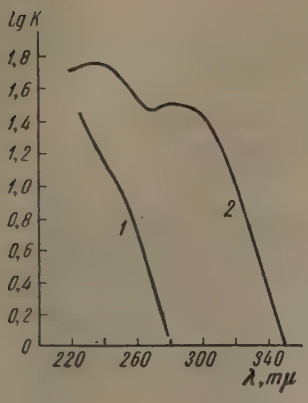


Рис. 1

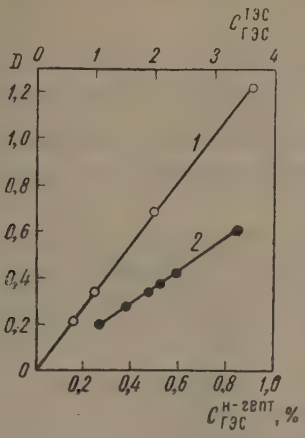


Рис. 2

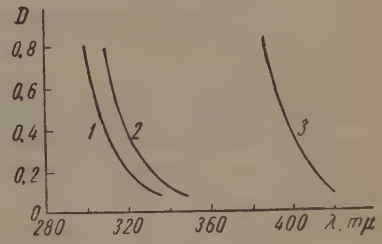


Рис. 3

Рис. 1. Кривые поглощения ТЭС (*1*) и ГЭС (*2*) в *н*-гептане. [K] = $г^{-1}$ л·$см^{-1}$

Рис 2. Градуировочные графики для определения ГЭС (λ = 320 mμ): *1* — в ТЭС (толщина кюветы 0,020 мм); эталон сравнения — ТЭС; *2* — в *н*-гептане (толщина кюветы 0,100 мм); эталон сравнения — *н*-гептан

Рис. 3. Кривые поглощения (толщина кюветы 0,020 мм): *1* — ТЭС, не подвергавшейся облучению, *2* — ТЭС после УФ-облучения, *3* — ГЭС

казало, что первый метод дает систематическое завышение, превосходящее по величине ошибку обоих методов. Это дает основание полагать, что при терморазпаде ТЭС образуется не только ГЭС, но и другие соединения, более интенсивно поглощающие в области 320 mμ.

Цитированная литература

1. Коршак В. В., Колесников Г. С., Тетраэтилсвинец, стр. 28.— Госхимиздат, М.— Л., 1946.
2. Kettering C. F., Sleator W. W., Physics, 4, 39 (1933).
3. Dunkan A. B., Murray J. W., J. Chem. Phys., 2, 636 (1934).
4. Gopala Pai N., Proc. Roy Soc. (London) A, 149, 29 (1935).
5. Thompson H. W., J. Chem. Phys., 790 (1934).
6. Riccoboni Luigi, Gazz. chim. ital., 71, 696 (1941).
7. Вертюлина Л. Н., Коршунов И. А., Тр. по химии, Горький, вып. 3, 615 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Б. И. СУХОРУКОВ и А. И. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ «НУЛЕВОЙ ГЕТЕРОХРОМАТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ»

В предыдущей работе [1] описан простой метод прессования пластинок исследуемого вещества с щелочно-галоидными солями, в котором применена предварительная ручная формовка смеси. Применимость этого метода для определения спектров инфракрасного поглощения пробы показана в работах [2—4].

В настоящем сообщении рассматриваются теоретические основы спектрофотометрического количественного анализа по методу «нулевой гетерохроматической точки» и приводится пример применения этого метода для анализа смеси дициандиамида $(H_2N)_2—C=N—C\equiv N$ в меламине в твердой фазе.

Пусть в спектре пробы выбраны точки с длинами волн λ_i, $\lambda_{ст}$ и λ_0, причем λ_i — соответствует выбранной аналитической точке, $\lambda_{ст}$ — максимуму поглощения внутреннего стандарта, а λ_0 — точке, где поглощение анализируемой компоненты мало.

Как известно, для анализа по методу внутреннего стандарта необходимо найти величину

$$R_i = \frac{D_i}{D_{ст}} = \frac{\lg \frac{I_i^0}{I_i}}{\lg \frac{I_{ст}^0}{I_{ст}}}, \qquad (1)$$

где $D_{ст}$ и D_i — оптические плотности стандартного вещества и i-го анализируемого компонента для указанных длин волн, I_i^0, $I_{ст}^0$ — интенсивности падающего света, I_i, $I_{ст}$ — интенсивности прошедшего света при длинах волн λ_i и $\lambda_{ст}$.

Для определения I_i^0 и $I_{ст}^0$ по методу «нулевой гетерохроматической точки» пользуются уравнениями:

$$I_{ст}^0 = aI_0 \text{ и } I_i^0 = bI_0, \qquad (2)$$

где I_0 — интенсивность прошедшего света в точке λ_0, a и b — постоянные, зависящие от распределения энергии в спектре источника света, поглощения и рассеяния света основным веществом и от ширины щелей; a и b определяются по спектру образца, содержащего основное вещество и не содержащего анализируемого и стандартного вещества. Если определять a и b в отсутствие основного вещества, то нижеприведенные формулы усложняются. Из уравнений (1) и (2) следует:

$$R_i = \frac{\lg \frac{I_0}{I_i} + \lg b}{\lg \frac{I_0}{I_{ст}} + \lg a} = \frac{\varepsilon_i C_i}{\varepsilon_{ст} C_{ст}} = K_i C_i, \qquad (3)$$

где ε_i и $\varepsilon_{ст}$ — постоянные коэффициенты, C_i и $C_{ст}$ — концентрации i-го анализируемого компонента и стандарта.

Если λ_i выбрана так, что она попадает в область поглощения света стандартным веществом, то зависимость R_i от C_i примет вид:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{\varepsilon_{ст}}{\varepsilon_i} + \frac{\varepsilon_{ст} C_{ст}}{\varepsilon_i C_i} = K_{0i} + K_i \frac{1}{C_i}. \qquad (4)$$

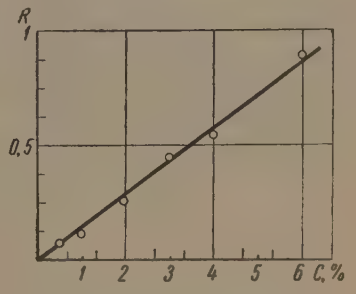
При наложении полос анализируемых компонент для λ_i получаем

$$R_i = \frac{1}{D_{ст}} \sum_j D_j = \sum_j K_{ij} C_j, \qquad (5)$$

где C_j — концентрация компонента j.

При попадании λ_0, $\lambda_{ст}$ и λ_i в область спектра, где пропускание резко меняется (вследствие наложения на сильную полосу поглощения основного вещества или в область аномального рассеяния), постоянные a и b будут несколько меняться в зависимости от толщины пластинки и при точных анализах это изменение следует учесть. С этой целью определяют величины a и b для одной из пластинок с $C_i = 0$ и $C_{ст} = 0$, которая в дальнейшем считается стандартной, и находят дополнительные постоянные A и B по выведенным нами формулам:

$$\frac{\lg \frac{I_i^0}{I_{is}}}{\lg \frac{I_0^0}{I_{0s}}} = A; \qquad \frac{\lg \frac{I_{ст}^0}{I_{ст\,s}^0}}{\lg \frac{I_0^0}{I_{0s}^0}} = B, \qquad (6)$$



Калибровочный график для анализа дициандиамида в [меламине]

где I_{0s}^0; I_{is}^0 и $I_{ст\,s}^0$ относятся к стандартной пластинке, а I_0^0, I_i^0 и $I_{ст}^0$ — к другим пластинкам с $C_i = 0$ и $C_{ст} = 0$, используемым для определения A и B.

Поправка для пластинок с пробой вводится при помощи следующих уравнений:

$$\lg \frac{I_i}{I_{im}} = A \lg \frac{I_{0s}^0}{I_0}; \quad \lg \frac{I_{ст}}{I_{стm}} = B \lg \frac{I_{0s}^0}{I_0}, \qquad (7)$$

где I_{0s}^0 относится к стандартной пластинке и практически заменяется съемкой сетки в точке λ_0, I_0, $I_{стm}$ и I_{im} — измеренные величины в точках λ_0, $\lambda_{ст}$ и λ_i, $I_{ст}$ и I_i — исправленные величины интенсивности в точках $\lambda_{ст}$ и λ_i, которые используются в расчетных формулах для определения R_i.

Определение дициандиамида в меламине выполнялось следующим образом. Содержание пробы в прессовочном веществе (бромистый калий) составляло 6%. Сумма рассеянного и отраженного света превышала 95%, поэтому вводилась поправка согласно уравнениям (6) и (7). Для анализа использовалась полоса поглощения дициандиамида при 4,6 μ, в качестве λ_0 выбрано значение 4,0 μ. Внутренним стандартом служила желтая кровяная соль ($\lambda_{ст}$ = 4,95 μ), которая вводилась в бромистый калий в количестве 0,15% путем их совместной перекристаллизации из воды.

Калибровочный график для определения дициандиамида показан на рисунке. Длительность анализа составляла 1,5÷2 час, из которых подготовка пробы (взятие навесок, ручное растирание в фарфоровой ступке) занимало около часа.

Следует отметить, что метод «нулевой гетерохроматической точки» может быть применен не только для анализа в твердой фазе путем прессования пластинок, но и для анализа в жидкой фазе (в тонких слоях, при необходимости исключить различие в толщинах слоя) и при использовании пасты.

При сравнении метода «гетерохроматической нулевой точки» с методом «базисных линий» следует отметить, что в отсутствие наложения на спектр основного вещества или на полосу «аномального рассеяния» одинаково применимы оба метода. В противном случае применим только метод «гетерохроматической нулевой точки» с введением поправок по уравнениям (6) и (7).

Дзержинский филиал
Научно-исследовательского и проектного
института азотной промышленности

Цитированная литература

1. Финкельштейн А. И., Молочевская Ф. Л., Фишер А. М., Рабовский Б. Г., Оптика и спектроскопия, 6, 415 (1959).
2. Фишер А. М., Рабовский Б. Г., Финкельштейн А. И., Тр. по химии и хим. технологии, вып. 1, 102.— Горький, 1958.
3. Финкельштейн А. И., Оптика и спектроскопия, 5, 832 (1958).
4. Сухоруков Б. И., Финкельштейн А. И., Оптика и спектроскопия, 6, 637 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. С. КОЗЫРЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ КАСТОРОВОГО МАСЛА ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Касторовое масло представляет собой сложную смесь триглицеридов, т. е. сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот. Основным компонентом (80÷88%) кислотной части касторового масла является рицинолевая кислота. Кроме триглицерида рицинолевой кислоты, в состав касторового масла входят глицериды стеариновой, олеиновой и линолевой кислот [1].

В последнее время касторовое масло начинает применяться в конденсаторостроении в качестве жидкого диэлектрика [2]. В конденсаторах диэлектрик подвергается одновременному действию электрического поля и нагрева. Действие электрического поля на масло производилось нами в сосуде, подобном описанному в работе [3], где, в отличие от обычных конденсаторов, объем воздуха над маслом был значительно больше (примерно в 10 раз). Способы обработки образцов перечислены ниже.

№ образца	Обработка
1	Исходное касторовое масло
2	~300 часов при 70° (нагрев на воздухе)
3	Постоянное электрическое поле $E = 1$ kV см$^{-1}$, ~80 час. (В данном случае поле было сильно неоднородным. На краях электродов напряженность поля значительно больше)
4	Одновременное действие электрического поля ($E = 125$ kV см$^{-1}$) и нагрева (50°), ~70 час

Подвергнутые обработке образцы были исследованы при помощи инфракрасных спектров. Спектры были получены на спектрометре ИКС-11. Запись спектра осуществлялась при помощи самописца ЭПП-09, непосредственно присоединенного к усилителю ФЭОУ-15. Для определения положения полос поглощения на спектрограмму наносились реперные линии при помощи специального устройства, включенного между ФЭОУ-15 и ЭПП-09. Ниже описываются изменения в спектрах образцов после старения.

Область 2800÷3100 см$^{-1}$

Как видно из рис. 1, интенсивность полосы 3010 см$^{-1}$ в спектрах образцов после старения уменьшилась. Ослабление этой полосы связано с уменьшением числа =CH-групп, т. е. с процессом полимеризации, и согласуется с уменьшением йодных чисел для этих образцов*.

Область 1500÷1900 см$^{-1}$

В этой области (рис. 2) в спектрах образцов после старения замечено расширение полосы при 1740 см$^{-1}$, обусловленной C=O-группами сложных эфиров, в сторону меньших частот, которое можно объяснить образованием дополнительных групп C=O карбоксилов и карбонилов. Возрастание числа карбоксильных групп для образца *2* подтверждается данными

* Йодные числа определены, по нашей просьбе, А. Г. Мелиховой.

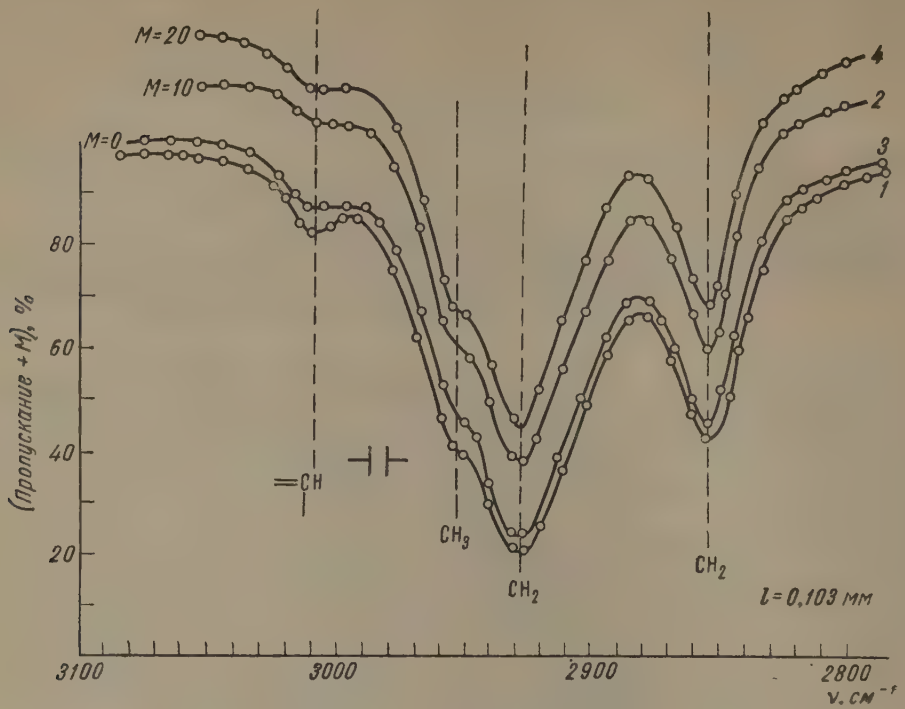


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения касторового масла (C=2% вес в CCl_4) в области 2800÷3100 см$^{-1}$: *1—4* — номера образцов

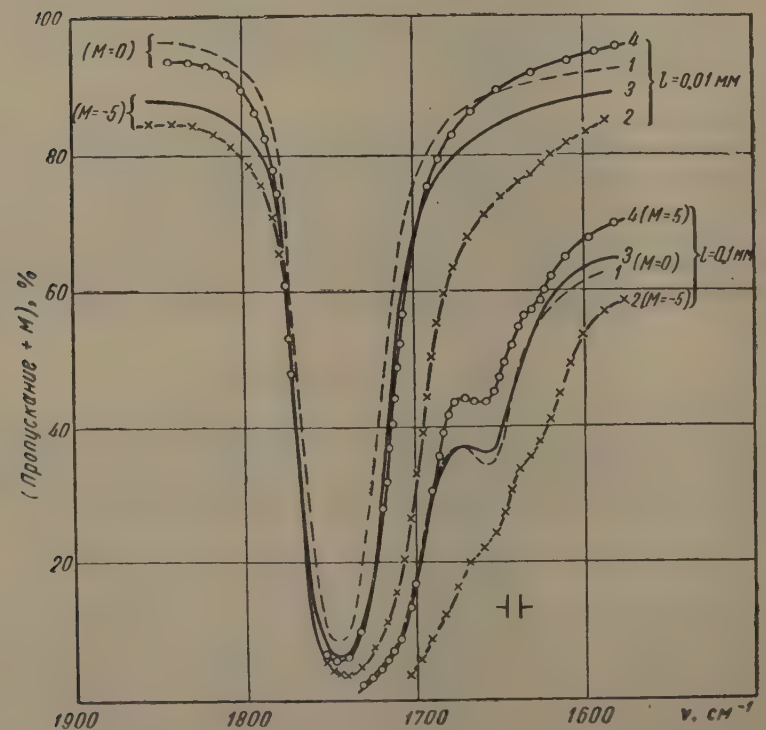


Рис. 2. То же, что на рис. 1 (1500÷1900 см$^{-1}$)

химического анализа. Из рис. 2 также видно, что в спектрах образцов после старения интенсивность полосы 1660 $см^{-1}$ уменьшается и появляется незначительная полоса 1630 $см^{-1}$. Подобные изменения наблюдались в спектре дегидратированного касторового масла в процессе его высыхания при автоокислении, в котором возникали сопряженные связи [4]. Согласно Беллами [5], системы, содержащие сопряженные C=C-связи, имеют в этой области две полосы поглощения; при этом дополнительная полоса (1630 $см^{-1}$) должна иметь частоту примерно на 30 $см^{-1}$ меньше частоты соответствующего несопряженного соединения (1660 $см^{-1}$). Однако

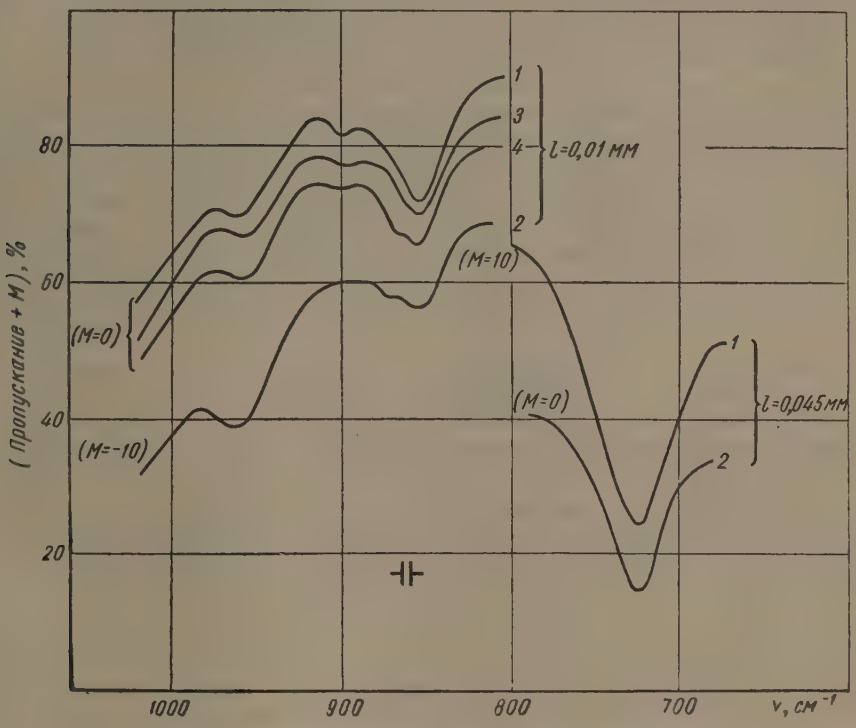


Рис. 3. То же, что на рис. 1 (700÷1000 $см^{-1}$)

появление двух сопряженнных связей нельзя объяснить, исходя из структуры радикала рицинолевой кислоты (основной части касторового масла), если не учитывать его изменения, происходящего при нагреве. Известно, что при нагревании рицинолевой кислоты происходит ее дегидратация, в результате чего от ее молекулы отщепляется молекула воды и образуется линолевая кислота или ее изомер с сопряженными двойными связями [1,6]. Явление дегидратации касторового масла неоднократно наблюдалось нами при нагревании его без доступа воздуха по уменьшению интенсивности полосы 3420 $см^{-1}$ и также отмечалось в литературе [7]. В данном случае (образцы *3* и *4*) уменьшение интенсивности этой полосы было незначительно, а в случае образца *2* наблюдалось даже ее увеличение. Однако при окислении (в случае нагрева) оценить степень дегидратации по интенсивности этой полосы не представляется возможным ввиду одновременного увеличения ее из-за возникновения ОН-групп гидроперекисей и карбоксильных групп [4, 8].

Область 660÷1000 $см^{-1}$

Из рис. 3 видно, что в спектрах образцов после старения произошло увеличение общего поглощения. В спектрах этих же образцов произошло увеличение интенсивности полосы 960 $см^{-1}$, уменьшение интенсивности

полосы 725 $см^{-1}$ (в спектрах образцов *3* и *4* интенсивность этой полосы также уменьшилась). Соответствующие изменения полос 960 и 725 $см^{-1}$ наблюдались в процессе высыхания при автоокислении льняного и дегидратированного касторового масел [4, 8] и объяснялось [8] изомеризацией масел, при которой —CH=CH— -группы из цисконфигурации по отношению к двойной связи переходят в трансположение.

Из других полос, относящихся к двойной C=C-связи, следует отметить полосы 1660, 900 и 855 $см^{-1}$, интенсивность которых при полимеризации уменьшается. Однако в спектре образца *2* оценить изменение интенсивности этих полос трудно ввиду сильного возрастания общего поглощения. Из сравнения спектров образцов видно, что под действием электрического поля в контакте с воздухом происходят те же изменения, что и под действием нагрева. Наблюдаемые нами изменения в спектрах касторового масла в основном аналогичны изменениям, происходящим в процессе полимеризации (при высыхании) льняного и дегидратированного касторового масла [4, 8], в дополнение к данным указанных работ наблюдается незначительная дегидратация. Таким образом, под действием электрического поля и нагрева в контакте с воздухом присходит дегидратация и изомеризация, приводящая к полимеризации касторового масла. Кроме того, при нагреве при доступе воздуха происходит заметное окисление касторового масла.

Цитированная литература

1. Зиновьев А. А., Химия жиров.— Пищепромиздат, М.— Л., 1952.
2. Карабанов В. И., Тр. Н.-и. ин-та радиодеталей, **3**, 6, 70 (1957).
3. Ренне В. Т., Цюй Си-синь, Ж. техн. физ., **5**, 1070 (1956).
4. Criceliius S. B., Ind. Eng. Chem., **47**, *8*, 1643 (1955).
5. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул.— ИЛ, 1957.
6. Коршак В. В., Иванова А. А., Ж. прикл. химии, **28**, *5*, 523 (1955).
7. Вафиади В. Г., Ж. орган. химии, **8**, вып. 14, 1447 (1938).
8. O'Neil L. A., Colle C. P., J. Appl. Chem., **6**, 89, 394 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. И. МАЛЫШЕВ и С. Г. РАУТИАН

ВАКУУМНЫЙ ДВУХЛУЧЕВОЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТР ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Для решения ряда спектроскопических задач, требующих применения прибора высокой разрешающей силы, в частности для разработки методов измерения истинных ширин и интенсивностей инфракрасных полос поглощения, в Оптической лаборатории им. Г. С. Ландсберга ФИАН построен двухлучевой спектрофотометр со сменными дифракционными решетками для области спектра 1÷25 μ*.

Прибор состоит из трех основных частей: двухлучевого осветителя с фотометрическим регистрирующим и усилительным устройством, предварительного монохроматора и дифракционного монохроматора. Оптическая схема спектрофотометра представлена на рис. 1. Зеркала: M_1, M'_1, M_2, M'_2, M_3, M'_3, M_4, M'_5, M_6 и M_7 образуют двухлучевой осветитель. Сферические зеркала M_1 и M_2 и, соответственно, M'_1 и M'_2 в другом пучке образуют двукратно увеличенное изображение источника излучения S в плоскостях кюветы K и фотометрического клина W. Полудисковое вращающееся зеркало M_4 (9Hz) поочередно направляет на щель оба пучка. Зеркало M_6 отображает на щель предварительного монохроматора S_1 фотометрический клин также с двойным увеличением. В качестве источника излучения используется силитовый стержень или ленточная лампа. Фотометрический клин состоит из восьми треугольных черненых бронзовых полосок толщиной 0,1 мм и длиной 100 мм, укрепленных на рамке. Клин приводится в движение сервомотором следящей системы и механически связан с пером записывающего устройства.

Предварительный монохроматор состоит из зеркал M_8, M_9 и M_{10} и сменных призм из LiF или KBr с преломляющими углами, соответственно, 37,5° и 30°. Главный дифракционный монохроматор построен по схеме Эберта—Фасти [1]. Коллиматорные сферические зеркала M_{11} и M_{12} имеют фокусное расстояние 2 м и размеры 250 × 300 мм. Используются эшелетты с 300, 200 и 50 штр мм$^{-1}$, изготовленные в ГОИ Ф. М. Герасимовым. Щели S_2 и S_3 высотой 50 мм искривлены в соответствии с теорией Фасти [1]; радиус кривизны — 125 мм. Радиус кривизны щели S_1 (320 мм) подобран таким образом, чтобы кривизна ее изображения, даваемого оптикой предварительного монохроматора, совпадала с кривизной щели S_2 в средних частях рабочих интервалов применяемых призм. Выходная щель S_3 отображается зеркалами M_{13} и M_{14} с 12-кратным уменьшением на болометр B. Коллективные линзы L_1 и L_2 служат для устранения виньетирования.

В данном приборе эшелетты используются не только при обычной ориентации, т. е. при направлениях, близких к «блеску» от широкой грани штриха, но и в направлениях «блеска» от меньших граней (при больших углах дифракции). Как показано нами [2], последняя установка эшелетта представляет ряд преимуществ по разрешению, светосиле, расширению рабочей области спектра в сторону более длинных волн и пр.

---

* В конструировании механических узлов прибора принимал участие А. М. Суров.

Решетки устанавливаются на вращающемся столике сконической осью и разгрузкой на опорный подшипник. Столик вращается при помощи ходового винта, на гайку которого опирается рычаг длиной 500 мм, скрепленный другим концом с осью столика. Подвижное вакуумное уплотнение между осью и рычагом осуществляется при помощи сильфона. Редуктор ходового винта позволяет получать 11 скоростей вращения решетки от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ rad сек$^{-1}$. Отсчет поворота решетки ведется по лимбу, укрепленному на оси ходового винта. Расход поворота решетки 20°.

Приемником радиации служит болометр, изготовленный Марковым [3]. Его параметры: порог чувствительности * $5 \cdot 10^{-11}$ W,

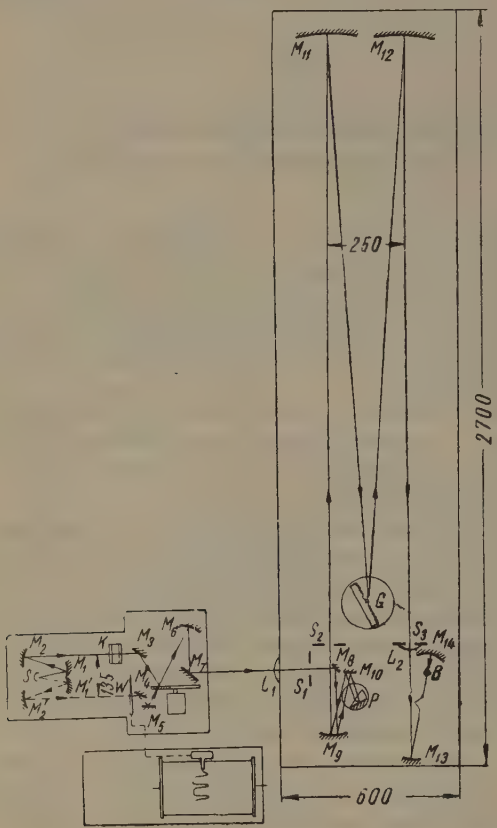


Рис. 1. Оптическая схема ДАИКСФ-1. Двухлучевой осветитель: сферические зеркала M_1, M_1' ($f = 200$ мм, 45×85мм), M_2, M_2' ($f = 180$ мм, 75×120), M_6 ($f = 200$ мм, 75 × 85) и плоские зеркала M_3, M_3', M_4, M_5, M_7. Предварительный монохроматор: сферическое зеркало M_9 (f=300мм, 60×95), плоские зеркала M_8 и M_{10} и призма P. Дифракционный монохроматор:сферические зеркала M_{11} и M_{12} (f=2000 мм, ϕ 250 мм), M_{14} (f=50мм, 90 × 90 мм) решетка G, плоское зеркало M_{13} и линзы L_1($f = 540$ мм) и L_2 ($f = 700$ мм) из KBr

постоянная времени 0,02 сек, коэффициент преобразования 30 VW^{-1}. Болометрическая полоска искривлена в соответствии с кривизной щели S_3. Усилительное устройство было разработано ранее [4,5] и использовано почти без изменений. Его постоянные времени: 0,5; 1; 2; 4; 8 и

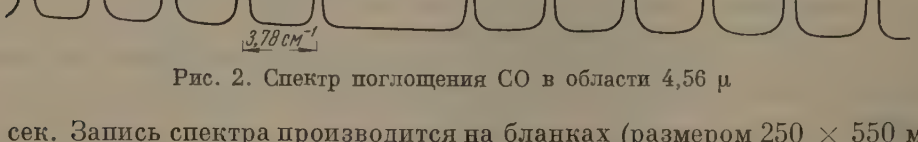


Рис. 2. Спектр поглощения CO в области 4,56 μ

16 сек. Запись спектра производится на бланках (размером 250 × 550 мм), укрепленных на барабане. Время оборота барабана: 8, 16, 32, 64 и 128 мин. Максимальное время прохождения пера всей шкалы — 8 и16 сек.

Монохроматор собран на двутавровой балке высотой 600 мм и шириной полки 300 мм. Крышка прибора, сваренная из листового железа и укрепленная шпангоутами,крепится болтами к балке через резиновую прокладку. Изменение ширин щелей и установка предварительного монохроматора осуществляется вакуумными сильфонными манипуляторами.

* При постоянной времени усилительного устройства 1 сек.

Откачка производится насосом ВН-2 до $10^{-1} \div 10^{-2}$ мм рт. ст. Вес прибора около 1 т.

Испытание прибора показало, что вращение решетки осуществляется равномерно, без скачков и заеданий.

Отчетливо наблюдаемая дифракционная картина в изображении узкой щели в нулевом порядке свидетельствует о высоком качестве коллиматорных зеркал главного монохроматора, изготовленных под контролем теневого метода в Оптической мастерской ФИАН.

Спектральная ширина щели в области 1,5—5 μ составляет около $0{,}2 \div 0{,}25$ см$^{-1}$ (при отношении сигнала к шуму порядка 100 и постоянной времени усилительной системы 1 сек). В качестве иллюстрации на рис. 2 приведена запись спектра CO в области 4,5 μ, произведенная с решеткой 300 штр мм$^{-1}$ и щелью 0,26 см$^{-1}$.

Оптическая лаборатория им. Г. С. Ландсберга
Физического института им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Fastie W. G., J. Opt. Soc. Amer., 42, 647 (1952).
2. Малышев В. И., Раутиан С. Г., Оптика и спектроскопия, 6, 550 (1959).
3. Марков М. Н., Докл. АН СССР, 108, 428 (1956); Материалы X Совещания по спектроскопии, т. 1, стр. 403.—Изд. Львовск. ун-та, 1957.
4. Малышев В. И., Марков М. Н., Шубин А. А., Докл. АН СССР, 86, 273 (1952); Изв. АН СССР. Сер. физ., 17, 654 (1953).
5. Марков М. Н., Ж. техн. физ., 24, 1867 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. С. ГОЛЯНДИН, И. Г. ПТИЦЫНА, И. И. РЕШИНА и И. Л. САКИН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ИКС-14 И ИКС-12

Инфракрасные приборы отечественного производства — спектрофотометр ИКС-14 и спектрометр ИКС-12 позволяют быстро и с достаточной точностью регистрировать спектры поглощения.

1. Спектрофотометр ИКС-14 (рис. 1) регистрирует спектры поглощения различных веществ непосредственно в процентах пропускания. Прибор может работать как по двулучевой, так и по однолучевой схеме. Диапазон работы от 0,75 до 25 μ обеспечивается набором призм из стекла Ф1, LiF, NaCl и KBr.

Рис. 1. Общий вид спектрометра ИКС-14

Регистрация спектра производится пером на бумажной ленте, скорость движения которой может меняться от 0,4 до 100 мм мин$^{-1}$. Спектр может быть записан с различной скоростью от 0,01 до 1,5 μ мин$^{-1}$. В зависимости от скорости записи подбирается и время полного пробега пера.

Принцип действия прибора основан на нулевом методе. Радиация от источника излучения, в качестве которого используется силитовый стержень, направляется по двум каналам. В одном помещается кювета с исследуемым веществом, а в другом — фотометрический клин (ослабитель) и кювета сравнения. Пучки из обоих каналов попеременно с частотой 9Hz проходят монохроматор и попадают на болометр. Болометр включен в схему моста, питаемого переменным током с частотой ~2500 Hz; модулированный сигнал усиливается сперва на несущей частоте, а после синхронного детектирования — на частоте 9Hz. На выходе последнего усилителя включен синхронный механический выпрямитель. Выпрямленный сигнал преобразуется в переменный с частотой 50Hz и управляет выходным каскадом, соединенным с серводвигателем РД-09. Последний перемещает перо и фотометрический клин, сводящий к нулю возникшую за счет поглощения разность интенсивностей в обоих каналах.

Монохроматор прибора построен по автоколлимационной схеме. Коллиматорным объективом служит внеосевое параболическое зеркало с фокусным расстоянием 270 мм. Щели раскрываются автоматически от кулачка, обеспечивающего постоянство энергии радиации на выходе монохроматора. Спектр может быть записан как в шкале длин волн, так и в шкале

волновых чисел. Сменные кулачки обеспечивают равномерность каждой из шкал.

Приемником служит вакуумный висмутовый болометр с пороговой чувствительностью $2 \div 5 \cdot 10^{-10}$ W (при $\Delta f = 1$ Hz).

К прибору прилагается набор кювет для жидкостей с толщинами слоя от 0,01 до 5 мм, а также для газов длиной 125 мм.

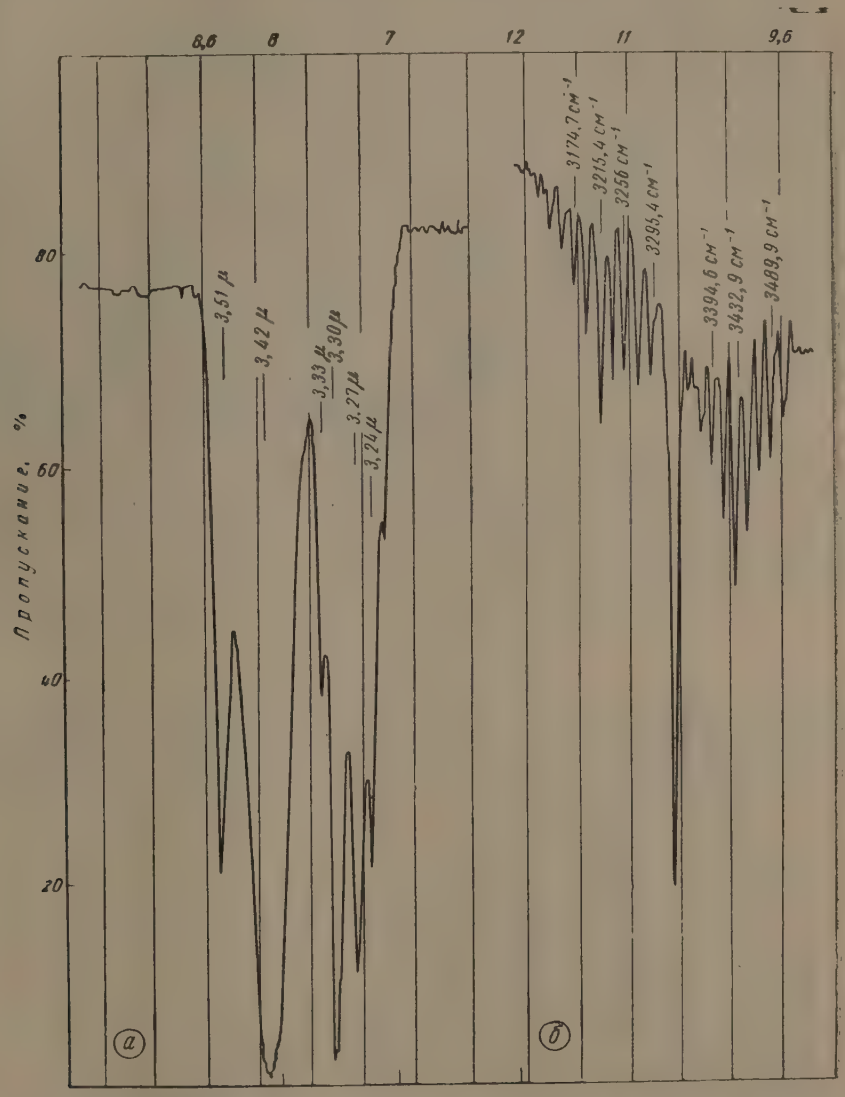
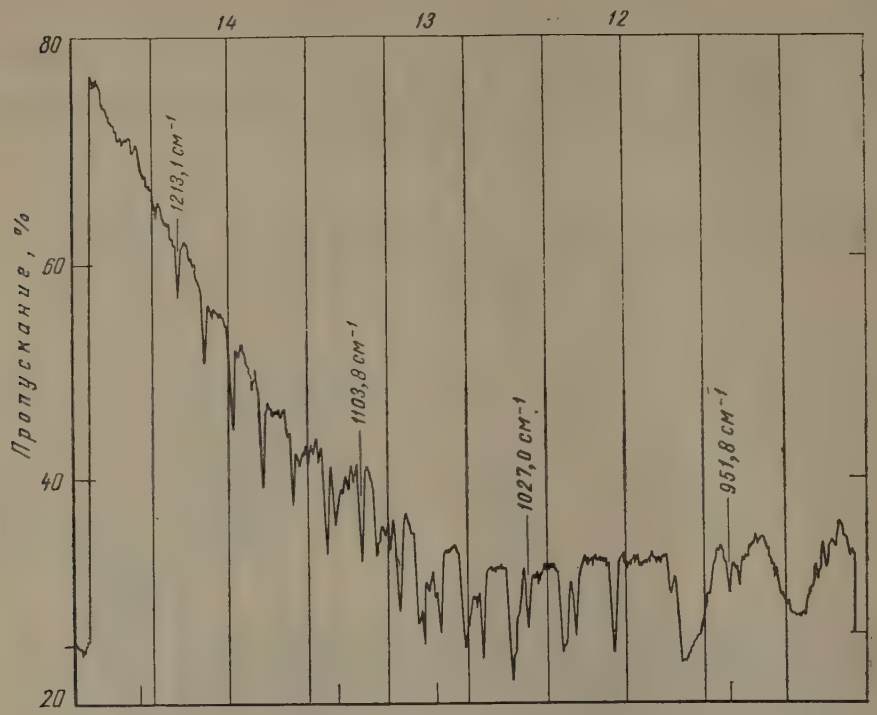


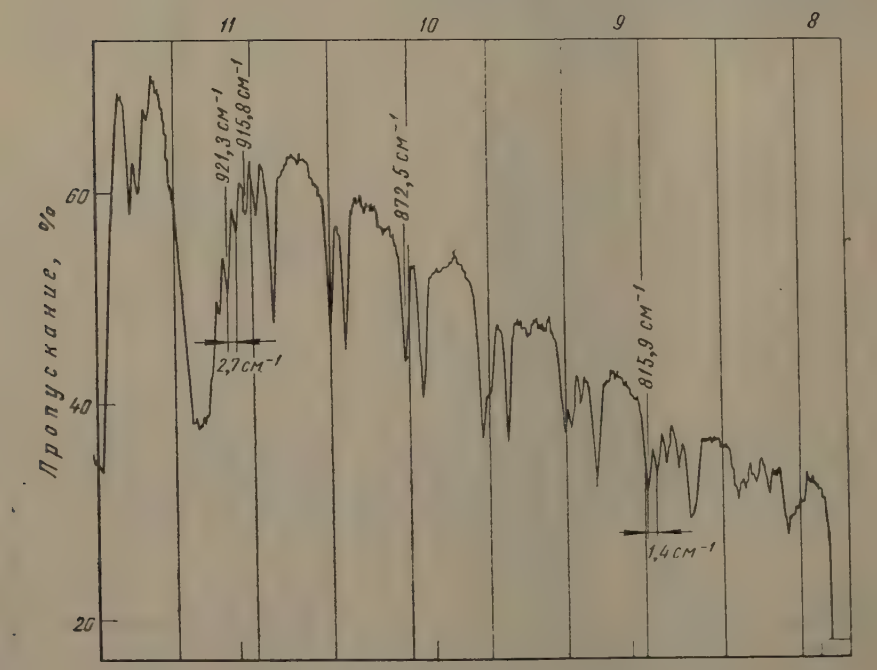
Рис. 2. Запись с призмой LiF. Длительность каждой записи 4,7 мин на интервал: *а* — полистирол, толщина 0,05 мм, ширина щели 0,06 мм, линейная развертка по λ; *б* — аммиак, $p = 200$ мм рт. ст., ширина щели 0,05 мм, линейная развертка по λ

Испытание прибора показало, что воспроизводимость записи спектров составляет ± 1%; воспроизводимость градуировки при скорости сканирования один оборот барабана монохроматора в 4,7 мин лежит в пределах 1/2÷1 малых делений этого барабана, что соответствует 1,0÷1,5 см$^{-1}$ с призмой NaCl.

Величина рассеянного света по всему рабочему диапазону при работе с матированными зеркалами [1] составляет около 5%.



а



б

Рис. 3. Запись с призмой NaCl. Длительность записи 8 мин на интервал. Аммиак, $p = 70$ мм рт. ст., $l = 176$ мм; ширина щели: *а* — 0.075 мм, *б* — 0,12 мм

Прибор с призмой NaCl в области 950 $см^{-1}$ при скорости записи 0,15 μ $мин^{-1}$ разрешает 3—4 $см^{-1}$.

На рис. 2 приведены записи спектров поглощения полистирола и аммиака с призмой LiF.

2. Инфракрасный спектрометр ИКС-12 [2] является модернизацией прибора ИКС-11 [3] и выпускается серийно с 1957 г.

В качестве источника излучения в приборе используется силитовый стержень, который превосходит штифт Нернста по сроку службы и не требует предварительного разогрева.

Усиление осуществляется двухкаскадным фотоэлектрооптическим усилителем ФЭОУ-18, чувствительностью $0{,}6 \div 1 \cdot 10^{-9}$ $W мм^{-1}$ и линейностью $\pm 1\%$. Регистрация спектров производится электронным потенциометром ЭПП-09. Общая чувствительность приемно-усилительного устройства $4 \cdot 10^{-10} W мм^{-1}$.

Осветитель, монохроматор и кюветное отделение сделаны герметичными, что обеспечивает возможность продувки прибора сухим воздухом или азотом для устранения полос поглощения воды и CO_2 в воздухе.

Для повышения разрешающей способности прибора введены дополнительные скорости сканирования 30 и 15 мин на 1 оборот барабана монохроматора. Для устранения рассеянного света применены сменные матированные зеркала в осветителе, а также пластинка LiF в качестве зеркала температурного компенсатора у призмы KBr.

Испытание прибора ИКС-12 показало, что воспроизводимость измерения пропускания составляет $\pm 0{,}5\%$. Величина рассеянного света при работе с матированными зеркалами не превышает 4%. Разрешающая способность прибора составляет 1,4 $см^{-1}$ в области 800 $см^{-1}$ с призмой NaCl (рис. 3). Остаточное поглощение атмосферной влаги и углекислого газа, при осушке прибора по методу циркуляции с поглотителем из едкого натра и активной окиси алюминия, не превышает $5 \div 6\%$.

Цитированная литература

1. Птицына И. Г., Решина И. И., Смирнова Л. В., Оптико-механическая промышленность, *4*, 16 (1957).
2. Решина И. И., Иванова Н. И., Оптико-механическая промышленность, *5*, 6 (1958).
3. Смирнова Л. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **19**, 19 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Ф. МАЛЬНЕВ и Г. А. ПУЧКОВСКАЯ

ВАКУУМНЫЙ ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ЗАВОДСКОГО КОНТРОЛЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСЛА В НЕФТЕПРОДУКТАХ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Нами разработан вакуумный инфракрасный спектрометр ВИКС-4, который дает возможность вести аналитические работы по спектрам поглощения. Прибор состоит из монохроматора системы Литтрова и измерительного устройства.

Оптическая схема спектрометра приведена на рис. 1. Инфракрасное излучение от источника света прерывается с частотой 20 Hz и после прохождения через исследуемое вещество попадает на входную щель монохро-

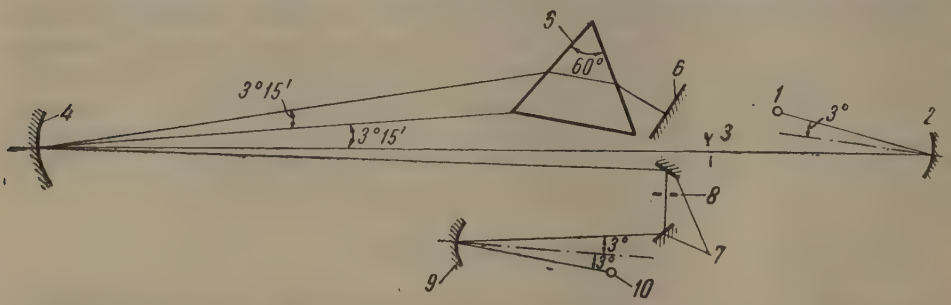


Рис. 1. Оптическая схема спектрометра: *1* — источник, *2*, *4* и *9* — сферические зеркала, *3* — входная щель, *5* — призма, *6*, *7* — плоские зеркала, *8* — выходная щель, *10* — болометр

матора. Приемником излучения служит никелевый болометр [1]. Сигнал, который генерируется в болометре, усиливается при помощи трансформатора и усилителей, а затем подается на индикатор. Сползание нуля практически не наблюдалось, хотя прибор работал в очень неблагоприятных температурных условиях.

В системе используется сферическая оптика. Монохроматор помещен в металлический цилиндр, толщина стенок которого равна 10 мм. Под оптической плитой монохроматора подвешен на амортизаторах предварительный усилитель. Металлический цилиндр служит одновременно для поддержания постоянного давления внутри монохроматора и для защиты предварительного усилителя с трансформатором от всякого рода помех. Конструкция прибора разрешает расположить болометр на расстоянии 5—6 см от предварительного усилителя, что значительно снижает уровень наводок измерительного устройства.

Установка призмы в необходимое положение, а также открывание щелей осуществляется при помощи кулачков, насаженных на ось лимба. Мертвого хода в приборе практически не наблюдается. Общий вид его показан на рис. 2.

Разработан метод определения содержания масла в нефтепродуктах при помощи описанного прибора, позволяющий значительно сократить время анализа. Метод основан на измерении относительного поглощения

света веществом в области 7,3 μ. Эта полоса соответствует симметричным деформационным колебаниям метильной группы CH_3.

Процентное содержание масла в нефтепродуктах определялось по градуировочной кривой, составленной на основании измерений относитель-

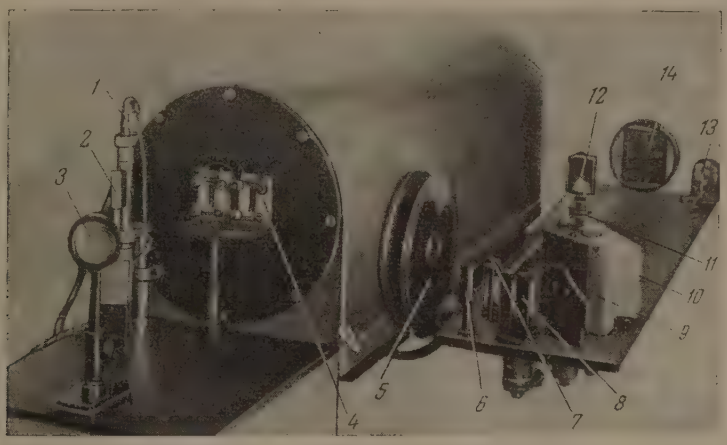


Рис. 2. Внешний вид спектрометра и оптического стола: *1* — источник; *2* — модулятор; *3*, *12*, *14* — сферические зеркала; *4* — кюветы; *5* — лимб; *6*, *9* — плоские зеркала, *7* — выходная щель, *8* — входная щель, *10* — призма, *11* — болометр, *13* — переходное гнездо

ного поглощения нефтепродуктов с известным содержанием масла в области 7,3 μ. Поглощение в исследуемых образцах измерялось по отношению к стандартному фильтрату, в котором содержание масла равнялось 97%. Работа велась с кюветами, у которых окошки были изготовлены из каменной соли.

Полученная точность $\pm 0{,}5\%$ является достаточной для межцехового контроля нефтепродуктов. Прибор установлен в лаборатории одного из заводов Западной Украины.

Цитированная литература

1. Мальнев А. Ф., Тр. X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1, 405.— Изд. Львовск. гос. ун-та, Львов, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

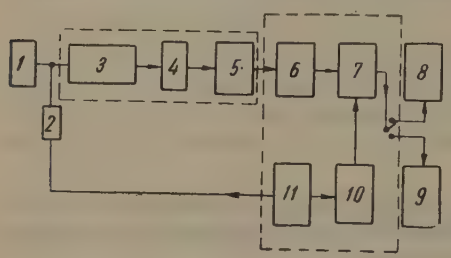
А. Ф. МАЛЬНЕВ, М. П. ЕСЕЛЬСОН и Л. С. КРЕМЕНЧУГСКИЙ

ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО К ИНФРАКРАСНОМУ СПЕКТРОМЕТРУ

В последнее время заметна тенденция к использованию инфракрасных спектрометров на химических и нефтеперерабатывающих заводах для автоматизации производства, периодического и непрерывного контроля технологического цикла, а также для исследовательских работ в заводских лабораториях. К измерительным устройствам инфракрасных спектрометров предъявляются требования надежности в работе, стабильности и компактности.

Описываемое измерительное устройство состоит из моста болометра, предварительного усилителя, основного усилителя с синхронным детектором, генератора модулятора с фазовращателем и блока питания.

Излучение источника *1* (см. рисунок), прерываемое модулятором *2* с частотой 20 Hz, после прохождения через монохроматор *3* падает на приемник *4*, в качестве которого используется разработанный в Институте физики АН УССР никелевый болометр [1]. Болометр включен в схему уравновешенного неравноплечего моста. Соотношения плеч моста таковы, что коэффициент передачи равен 0,75. В диагональ моста включена первичная обмотка повышающего трансформатора ($k_{тр}$ = =1000), который настроен на частоту модуляции 20 Hz с полосой пропускания 2 Hz. Каскад предварительного усилителя *5* собран по схеме с «плавающей» сеткой [2]. Предварительный усилитель заключен во внутренний медный и наружный пермаллоевый экраны и может быть размещен как внутри спектрометра, так и вне его.



Блок-схема измерительной части спектрометра

Блок основного усилителя состоит из усилителя на сопротивлениях *6*, синхронного детектора *7*, фазовращателя *10* и генератор амодулятора *11*. Для прерывания излучения источника служит вибрационный модулятор * *2*, собранный на основе реле РП-4, которое питается от генератора модулятора. От этого же генератора поступает опорное напряжение на синхронный детектор через регулируемый фазовращатель *10*, который обеспечивает необходимые фазовые соотношения между сигналом болометра и опорным напряжением. Изменяя постоянную времени фильтра на выходе синхронного детектора, можно обеспечить необходимую полосу пропускания всего измерительного устройства. Выходной сигнал может быть записан как на самописце *9*, так и на осциллографе *8*.

После получасового прогрева коэффициент усиления системы в течение рабочего дня изменяется не более чем на 0,5%, а сползание нулевой линии практически отсутствует.

---

* Разработан совместно с С. З. Шульгой.

Разработанное измерительное устройство используется для исследовательских работ комплектно со спектрометром ВИКС-М3 и для периодического контроля в промышленных условиях комплектно со спектрометром ВИКС-М4*.

Применение вакуумного инфракрасного спектрометра ВИКС-М4 в качестве дисперсионного анализатора позволило решить задачи определения масла в парафинах [3] и определения процентного содержания этилена в смеси метана, этана и этилена [4].

Цитированная литература

1. Мальнев А. Ф., Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, **1**, 405.— Изд. Львовск. гос. ун-та, Львов, 1957.
2. Дианов-Клоков В. И., Стаховский А. Д., Остерман Л. А., Измерит. техника, *2*, 37 (1957).
3. Мальнев А. Ф., Пучковская Г. А., Укр. физ. ж., **3**, *6*, 783 (1958).
4. Мальнев А. Ф., Кременчугский Л. С., Дмитренко И. П., Есельсон М. П., Ватулев В. Н., Инж.-физ. ж., **1**, *6*, 104 (1958).

К. С. ЛЯЛИКОВ, И. Н. БЕЛОНОГОВА, К. Е. МЕЛЕШКО, И. В. СЕМЕНЧЕНКО и А. П. ХАРЧЕНКО

НОВАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Развитие спектрозональной аэрофотографии и ряд других проблем из этой области поставили задачу разработки удобной аппаратуры и методики исследования спектральной яркости объектов аэросъемки. В лаборатории аэрометодов АН СССР, наряду с применением методики визуальной и фотографической спектрофотометрии для выполнения подобных исследований были разработаны фотоэлектрические приборы двух типов. Для наземных исследований А. П. Харченко был построен фотоэлектрический спектрофотометр, удобный для применения в полевых условиях. Полевые испытания 1958 г. показали, что он позволяет надежно измерять спектральную яркость в диапазоне длин волн от 400 до 1000 mμ. Для исследований спектральной яркости с самолета К. Е. Мелешко и И. В. Семенченко построили однолучевой фотоэлектрический быстродействующий спектрофотометр с регистрацией на электронно-лучевой трубке («спектровизор»). Он позволяет зарегистрировать кривую спектральной яркости в диапазоне 450÷900 mμ наземного объекта с самолета приблизительно за 10^{-2} сек. Летные испытания 1958 г. показали, что прибор работает достаточно надежно и на самолете и на вертолете. Получение очень большого количества кривых спектральной яркости за короткий промежуток времени заставило разработать специальную статистическую методику обработки полученных результатов. В 1958 г. описанные приборы были использованы для получения спектральных характеристик ряда объектов аэросъемки на юге Европейской части СССР.

---

* Оба прибора разработаны в ИФАН УССР.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. В. СУВОРОВ, С. А. ЩУКАРЕВ и Г. И. НОВИКОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПАРОВ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

Для изучения равновесия сложных систем в широком температурном интервале необходимо иметь достаточно простой и надежный метод определения парциального состава газовой фазы. Одним из таких методов может явиться спектральный анализ в видимой или близкой ультрафиолетовой области спектра. Использование для целей анализа инфракрасных спектров осложняется сильным влиянием температуры. С другой стороны, в ультрафиолетовой области энергия кванта настолько велика, что может вызвать в изучаемой системе нежелательные фотохимические реакции.

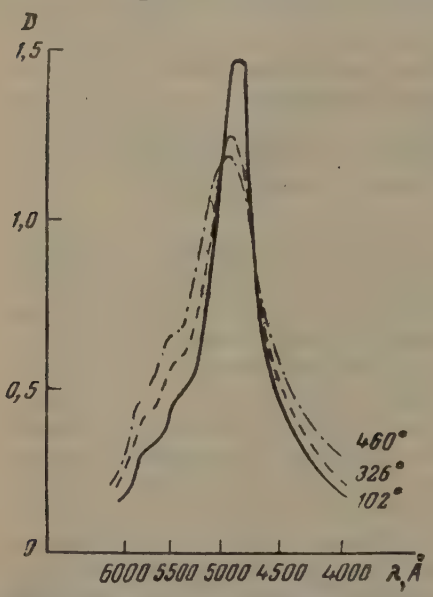


Рис. 1. Изменение поглощения паров йода при различных температурах

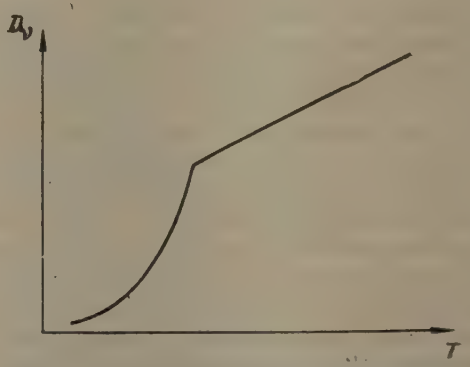


Рис. 2. Температурное изменение оптической плотности паров йода (схема)

Для изучения равновесия сложных систем одного спектрального метода недостаточно, так как, кроме определения парциальных давлений отдельных компонентов, необходимо знать общее давление в системе. Для этой цели можно использовать любой статический метод, но, по-видимому, наиболее удобным является мембранный нульманометр, который легко может быть объединен с оптической кюветой в одном приборе.

Применение закона Ламберта—Бэра для абсорбционного анализа в парах осложняется, с одной стороны, влиянием температуры, с другой — влиянием давления. Влияние давления на величину поглощения заметно сказывается только при изучении узких, хорошо разрешенных полос, а при работе с парами сравнительно сложных неорганических соединений типа $FeCl_3$ или WCl_6, обладающих сплошными спектрами поглощения, изменение общего давления от 10÷15 мм рт. ст. до 1÷2 атм, по-видимому, заметно не сказывается.

Гораздо большее влияние на величину поглощения оказывает изменение температуры. Однако количественная зависимость изменения поглощения с температурой до сих пор не найдена.

Нами была сделана попытка найти такую зависимость эмпирически, используя для этой цели прибор, совмещающий оптическую кювету с мембранным нульманометром, что позволяет одновременно определять как оптическую плотность пара, так и общее давление в изучаемой системе.

На примере йода было показано, что в области ненасыщенного пара на длинноволновом краю полосы поглощения оптическая плотность паров йода линейно увеличивается с температурой (рис. 1 и 2) [1]. Так как при этом концентрация остается постоянной, то условно можно говорить о возрастании коэффициента поглощения, причем зависимость получается очень простой:

$$K_\nu = \varkappa_\nu T,$$

где $\varkappa_\nu$ — не зависящая от температуры величина.

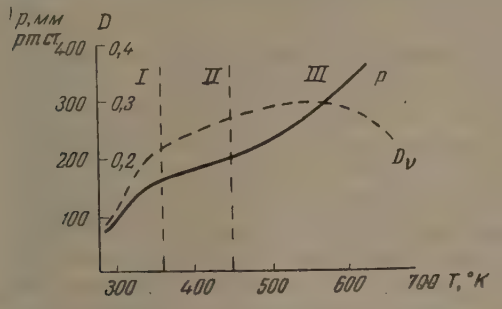


Рис. 3. Температурное изменение давления и оптической плотности в системе N_2O_4 — NO_2 — NO — O_2

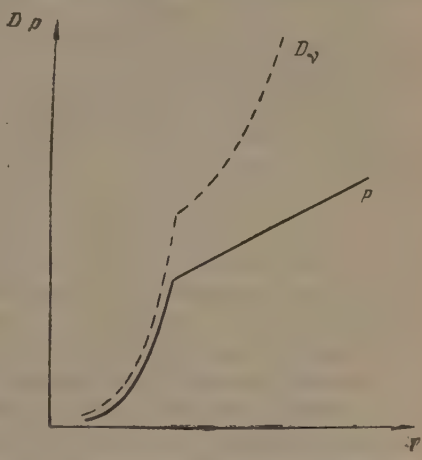


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для системы $WOCl_4$—WCl_6—WO_2Cl_2 (схема)

Для подтверждения найденной зависимости была изучена система N_2O_4—NO_2—NO—O_2, подробно описанная в литературе [1]. Одновременно производились измерения оптической плотности в одном из минимумов между полосами поглощения и общего давления в интервале 18÷480°C.

В температурной последовательности в рассматриваемой системе можно выделить три области (рис. 3): *I*) 18÷100°C— равновесие $N_2O_4 = 2NO_2$, *II*) 100÷200°C— область существования чистого NO_2, *III*) 200÷480°C— равновесие $2NO_2 = 2NO + O_2$.

Поскольку в системе окислов азота единственным окрашенным соединением является NO_2, то, зная давление и оптическую плотность в области 100÷200°, можно легко найти коэффициент поглощения NO_2. Кроме того, зная общее давление при других температурах, можно рассчитать количество NO_2, находящееся в равновесии как с N_2O_4, так и с NO, и, следовательно, найти коэффициент поглощения NO_2 во всем интервале температур 18÷480°.

Так как при работе с парами и газами удобнее пользоваться понятием давления, а не концентрации, то для случая идеальных газов закон Ламберта—Бэра можно записать в виде

$$D_\nu = K_\nu p \frac{d}{RT},$$

а поскольку мы считаем, что $K_\nu = \varkappa_\nu T$, то

$$D_\nu = \varkappa_\nu p \frac{d}{R} \quad \text{и} \quad \varkappa_\nu = \frac{D_\nu}{p} \frac{R}{d}.$$

Опыт показал, что величина $\varkappa_\nu$ в пределах ошибки опыта остается постоянной во всем интервале температур и давлений: $\varkappa_{5575} = 0{,}0194 \pm 0{,}0002$.

Совершенно очевидно, что найденная нами зависимость $K = \varkappa T$ не является строгой; очевидно, правая часть представляет собой первый член разложения в ряд какой-то сложной функции, тем не менее для практических целей такой зависимостью, по-видимому, пользоваться можно.

В настоящее время оптикотензиметрическим методом нами количественно изучено несколько сложных газовых систем:

$$WCl_6 — WCl_5 — Cl_2;\ WOCl_4 — WO_2Cl_2 — WCl_6 — Cl_2 \text{ и}$$
$$WO_2Cl_2 — WO_3 — WOCl_4 — WCl_6 — Cl_2.$$

Особый интерес представляет процесс $2(WOCl_4)_{\text{газ}} = (WO_2Cl_2)_{\text{газ}} + (WCl_6)_{\text{газ}}$.

Измерив коэффициенты поглощения паров $WOCl_4$ и WCl_6 (WO_2Cl_2 бесцветен), можно легко найти парциальный состав системы и термодинамические характеристики этого процесса (рис. 4), что невозможно сделать, имея только данные по давлению, поскольку этот процесс идет без изменения объема.

В заключение необходимо подчеркнуть, что полученные нами данные по зависимости коэффициента поглощения от температуры являются чисто эмпирическими. Теоретическое их объяснение могло бы иметь большое значение для дальнейшего развития спектрального анализа в парах.

Химический факультет
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Щукарев С. А., Новиков Г. И., Суворов А. В., Ж. неорган. химии, **1**, 2433 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Г. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. М. КУСАКОВ и М. В. ШИШКИНА

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ИНДАНА В БЛИЖНЕЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

За последние годы при помощи инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния в ряде фракций различных нефтей были обнаружены индан и его метилированные гомологи [1—3]. Электронные спектры поглощения также могут быть использованы для идентификации индановых углеводородов в нефтяных фракциях, однако они известны лишь для небольшого числа метил- и диметилинданов [4].

В связи с необходимостью получения более полной характеристики гомологов индана, которые могут присутствовать не только в бензино-лигроиновых, но и в керосиновых фракциях, в лаборатории химии нефти Института нефтехимического синтеза АН СССР был осуществлен синтез углеводородов ряда индана с одним, двумя и тремя заместителями различного строения [5, 6].

На фотоэлектрическом спектрофотометре были измерены спектры поглощения растворов индана и четырнадцати его производных в изооктане.

Измеренный спектр индана практически совпадает со спектром индана, известным из атласа [7]. Спектры всех остальных замещенных индана в литературе не описаны.

Спектры поглощения этил,- изопропил-, изобутил-, третичного бутил-, изоамил- и 2-этилгексилиндана близки по характеру. Максимумы полос поглощения имеют одни и те же длины волн: 2765, 2710, 2680 и 2630 Å. Это обстоятельство указывает на то, что все перечисленные инданы имеют один и тот же тип замещения и что характер спектра, так же как и в случае алкилбензолов, практически не зависит от структуры заместителя, если последний имеет насыщенный характер [8].

Из условий синтеза известно, что замещающая группа находится в бензольном кольце. Путем сопоставления спектров моноалкилинданов с соответствующими спектрами метилинданов [4] установлено, что замещающая группа находится в положении 5.

Спектр поглощения циклопентилиндана несколько сдвинут в сторону больших длин волн (на 10÷15 Å) относительно 5-алкилинданов; однако этот сдвиг обусловлен нафтеновой природой заместителя [9]. Поэтому есть основание считать, что циклопентильная группа в этом соединении также находится в положении 5.

Спектры 2-гексилиндана и изобутилиндана имеют характер, отличный от спектров предыдущих соединений, и практически совпадают со спектром 1-метилиндана (максимумы поглощения: 2735, 2665, 2605 и 2545 Å). Таким образом, боковые цепи этих алкилинданов находятся в пятичленном кольце в положении 1.

Были получены также спектры дизамещенных инданов с этильными, изопропильными и изобутильными группами в бензольном кольце. Относительные интенсивности и положение максимумов поглощения в спектрах этих углеводородов очень близки между собой, что указывает на однотипность их строения. Отсутствие спектров соответствующих диметилинданов не позволяет установить положение замещенных групп. Вероятнее всего, что в этих соединениях заместители расположены при атомах 5,7 и 4,6 в молекуле индана.

Из трехзамещенных инданов по спектрам поглощения изучены триизопропил- и трициклогексилинданы. Спектры поглощения этих производных индана полностью совпадают, значение длины волны максимума полосы поглощения одно и то же (2700Å) и характер спектра аналогичен спектрам пентазамещенных бензолов. Это позволяет заключить, что все три замещающие группы расположены в бензольном кольце.

Таким образом, исследование четырнадцати гомологов индана с одной, двумя и тремя замещающими группами показало, что распределение интенсивности в полосе поглощения не зависит от строения замещающих групп, а определяется только их числом и положением в молекуле индана.

В связи с этим может быть установлена общая структура (число и положение заместителей) молекул индановых углеводородов на основании известных спектров простейших гомологов.

Изучение спектров поглощения индивидуальных индановых углеводородов позволяет также оценить возможность обнаружения индановых углеводородов в ароматических нефтяных фракциях методом ультрафиолетовой спектроскопии.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Платэ А. Ф., Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций стр. 217.—Изд. АН СССР, М., 1957.
2. Топчиев А. В., Мусаев И. А., Кислинский А. Н., Гальперн Г. Д., Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций, стр. 252.—М., 1957.
3. Williams R. B., Hastings S. H., Anderson G. A., Anal. Chem., **24**, 1911 (1952).
4. Entel J., Rouf C. H., Howard H. S., Anal. Chem., 25, 1303 (1953).
5. Топчиев А. В., Покровская Е. С., Степанцева Т. Г., Докл. АН СССР, **119**, 1164 (1958).
6. Покровская Е. С., Тр. Ин-та нефти АН СССР, **16**, 29, (1959).
7. Friedel R. A., Orchin M., Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds.—J. Wiley, N. Y., 1951.
8. Кусаков М. М., Нифонтова С. С., Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Топчиев А. В., Шишкина М. В., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, стр. 321.— Изд. Львовск. ун-та, 1957.
9. Гальперн Г. Д., Кусаков М. М., Покровская Е. С., Смирнов Б. А., Шиманко Н. А., Шишкина М. В., там же, стр. 334.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

И. Я. КАЧКУРОВА, Л. С. ПОЛАК, А. В. ТОПЧИЕВ и Н. Я. ЧЕРНЯК

ИЗУЧЕНИЕ РАДИОЛИЗА АЛКАНОВ ПРИ ПОМОЩИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ И ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

При радиолизе алканов происходит разрыв связей С—С и С—Н; в газовой фазе при этом образуются водород (80 ÷ 85 %) и различные углеводородные газы (CH_4, C_2H_6 и т. д.). Отрыв атомарного водорода приводит к образованию радикала типа C_nH_{2n+1}, который вступает в дальнейшие реакции; отрыв молекулы H_2 приводит к образованию олефинов, а отрыв $2H_2$ — к образованию диенов и полиенов, которые в последующем активно полимеризуются.

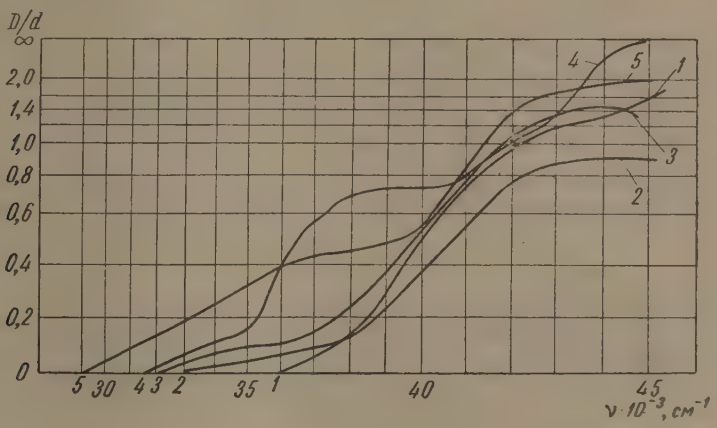


Рис. 1. УФ-спектры поглощения облученных углеводородов: *1* — гексан, доза $34 \cdot 10^6$ г, разведение (изооктаном) 1 : 2; *2* — гептан, $99 \cdot 10^6$ г, 1 : 10; *3* — октан, $40 \cdot 10^6$ г, 1 : 5; *4* — додекан, $40 \cdot 10^6$ г, 1 : 10; *5* — цетан, $40 \cdot 10^6$ г, 1 : 15, d=0,5см — толщина поглощающего слоя

Ввиду трудности химического анализа жидких продуктов радиолиза, содержание которых в облученном алкане не превышает 0,1÷1,0 %, практически единственно возможным методом их изучения оказался метод спектров поглощения.

В качестве объектов исследования были выбраны гептан и другие углеводороды нормального строения. Образцы облучались γ-лучами Co^{60} в эвакуированных, обескислороженных и запаянных стеклянных ампулах, затем ампулы вскрывались и производилось раздельное исследование газовой и жидкой фазы. Спектры поглощения измерялись в Оптической лаборатории ИНЭОС: УФ-спектры — на спектровизоре (спектрофотометр с автоматической регистрацией на базе СФ-4), а ИК-спектры — на ВИКС-11 с автоматической регистрацией. Изучение спектров поглощения жидкой фазы продуктов радиолиза в области 25000 ÷ 45000 $см^{-1}$ позволило обнаружить сопряженные системы, а в ИК-области (700 ÷ 2000 $см^{-1}$) — уточнить структуру соединений, полученных в результате радиолиза.

На рис. 1 приведены УФ-спектры облученных нормальных углеводородов. Поглощение в этой области можно приписать только диеновым и

полиеновым системам. Характерно сходство спектров облученных гексана, гептана и октана, в то время как у спектров алканов с большей длиной цепи поглощение в области $35 \div 40 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ существенно возрастает.

Зависимость интенсивности поглощения в области $38—44 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ от длины углеродной цепи показана на рис. 2,*а*. В пределах от C_6 до C_{12} рассматриваемое поглощение растет линейно. Это свидетельствует об увеличении вероятности отрыва молекул водорода с ростом числа групп —CH_2—.

Интенсивность поглощения облученного продукта в УФ-области линейно растет с увеличением дозы облучения (до доз ~$150 \cdot 10^6$ г проверено на гептане—рис. 2,*б*); следовательно, количество образующихся двойных связей

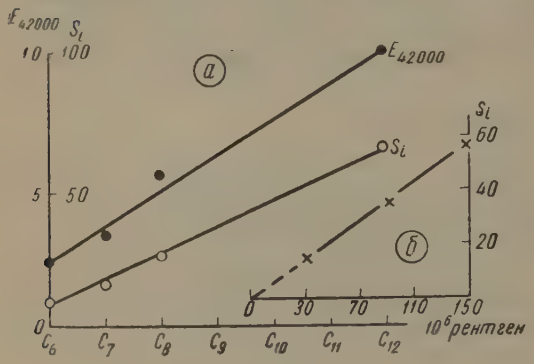


Рис. 2

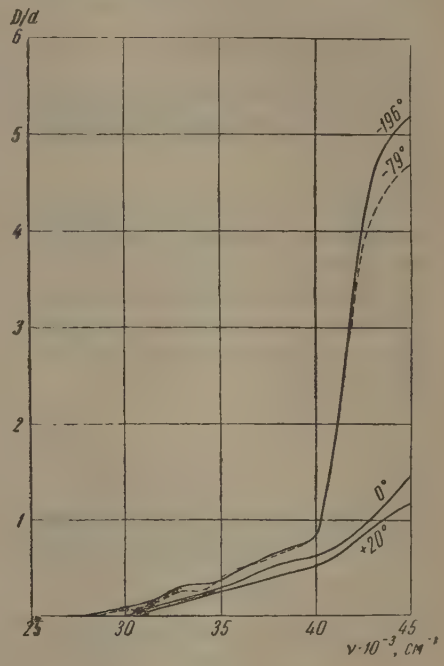


Рис. 3

Рис 2. *а*—Зависимость интенсивности поглощения от молекулярного состава облученного углеводорода (E_{42000} — интенсивность на частоте 42000 см$^{-1}$; S_i — площадь, ограниченная кривой поглощения, ординатами $38 \cdot 10^3$ и $44 \cdot 10^3$ см$^{-1}$; и осью абсцисс (нулевая линия необлученного алкана)). *б*— Зависимость интенсивности поглощения гептана от дозы облучения

Рис. 3. УФ-спектр поглощения цетана, облученного при различных температурах (доза облучения $1 \cdot 10^7$ г)

прямо пропорционально дозе облучения. При нулевой дозе облучения прямая, как и следовало ожидать, проходит через начало координат.

С понижением температуры, при которой происходит облучение алкана, характер спектра в УФ-области в целом не изменяется, но интенсивность поглощения возрастает (рис. 3).

Хотя при температуре 0° цетан является твердым (температура его застывания 16°), поглощение почти не изменяется по сравнению с поглощением продуктов его радиолиза в жидкой фазе при температуре 24°. При температурах же —80° и —200° поглощение в области $40 \div 45 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ по сравнению с поглощением при комнатной температуре возрастает в четыре раза, а в области $30 \div 40 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ на 40%, т. е. поглощение полиенов возрастает медленнее, чем поглощение диенов. В пределах же —80° ÷ —200° поглощение практически постоянно. Это обусловлено тем, что, как показали эксперименты с рядом углеводородов, температура на 60—70° ниже температуры затвердевания уже достаточна для того, чтобы для возбужденной облучением молекулы вероятность внутренней перестройки с образованием диенов значительно возросла по сравнению с вероятностью рассеяния энергии возбуждения (за счет столкновений и т. п.). Поэтому дальнейшее понижение температуры до —200° не сказывается существенным образом на величине наблюдаемого эффекта.

Синтезированный нами гептадиен поглощал в той же области, что и облученный гептан, а свойства его совпали со свойствами соответствующей части продуктов радиолиза, что полностью подтверждает нашу интерпретацию УФ-спектров облученного гептана. Определив коэффициент поглощения гептадиена, оказавшийся равным 26000 при частоте 44000 $см^{-1}$, мы смогли по спектрам рассчитать молярную концентрацию диенов, полученных при облучении гептана γ лучами; она оказалась равной $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ г-моль $л^{-1}$ (при дозе облучения $\sim 10^8$ г).

Что касается ИК-спектров, то в спектре облученного гептана появляется полоса 965÷970 $см^{-1}$, соответствующая неплоским деформационным колебаниям групп =CH— трансдизамещенной двойной связи.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР ИНЭОС
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. Т. СКЛЯР и А. П. ЛИЗОГУБ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АРОМАТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВОЙ ФРАКЦИИ ДОЛИНСКОЙ НЕФТИ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

Ароматические углеводороды, выделенные из долинской нефти (Западная Украина), были разогнаны на узкие фракции. В большинстве случаев температурный интервал фракций не превышал 2÷5°, а пределы показателей преломления — 0,001÷0,01 (рис. 1).

Предварительно ультрафиолетовые спектры поглощения фракций, растворенных в изооктане, фотографировались при помощи спектрографа ИСП-22. Затем фракции, в спектрах которых положение пиков оказалось различным, фотометрировались на спектрофотометре СФ-4. В результате строились кривые, причем по оси ординат откладывалась оптическая плотность E однопроцентного раствора при толщине слоя в 1 см [1].

Расшифровка спектрограмм фракций, содержащих гомологи бензола, производилась по методу, разработанному в [2, 3], согласно которому положение максимумов поглощения в спектрах алкилбензолов определенного типа замещения остается неизменным [4].

Были изучены спектры 124 фракций, содержащих моноциклические ароматические углеводороды. Некоторые спектры представлены на рис. 2 (см. также таблицу).

Характеристика фракций, выделенных из долинской нефти и подвергнутых спектральному анализу в УФ-области

№ фракции	Пределы кипения, °С	n_D^{20}	№ фракции	Пределы кипения, °С	n_D^{20}
1	200÷225	1,4703	*14*	194÷195	1,4795
2		1,5052	*15*	200÷201	1,4772
3		1,5107	*16*	203÷204	1,4719
4	225÷250	1,5092	*17*	200÷225	1,5640*
5		1,5103	*18*	225÷250	1,5981
6	250÷275	1,5130	*19*	259÷261	1,5797
7		1,5160	*20*	277÷279	1,5765
8	275÷300	1,5190	*21*	277÷280	1,5980
9	300÷325	1,5081	*22*	303÷309	1,5961
10		1,5103	*23*	321÷328	1,5680
11	325÷350	1,5117	*24*	341÷349	1,6068
12		1,5262	*25*	341÷348	1,6057
13	350÷375	1,5205	*26*	365÷370	1,6276

* При 80°.

Установлено, что во всех фракциях, независимо от их физико-химических характеристик, содержатся следующие группы углеводородов: моноалкилбензолы — по перегибам 256 и 260 mμ; пара- и метадизамещенные бензола — по максимумам 265 и 273 mμ; триалкилбензолы, преимущественно типа замещения 1, 2, 3- и 1, 3, 5- — по плечу или максимуму 262 и 268 mμ;

тетралкилбензолы всех трех типов замещения — по плечу или максимуму 277,5 *mμ*.

Исследование спектров комбинационного рассеяния двух фракций, содержащих моноциклические ароматические углеводороды и выкипающих в пределах 200÷225° и 225÷250°, показало, что в них присутствуют моноалкилбензолы, 1,3- и 1,4-диалкил-1,2,4- и 1,3,5-триалкил- и 1,2,3,5-

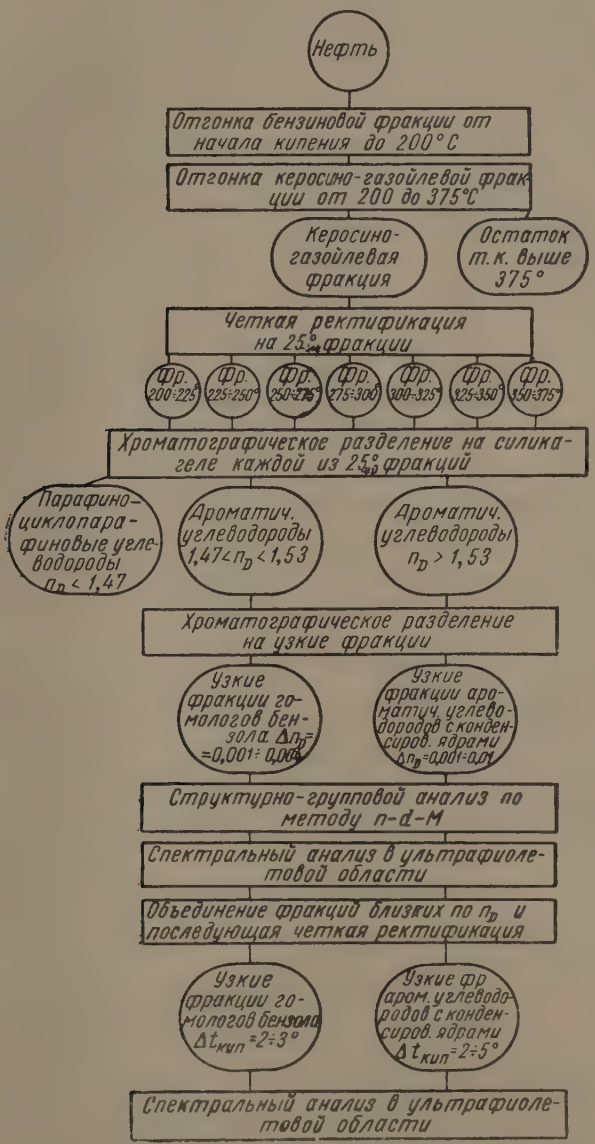


Рис. 1. Схема исследования ароматических углеводородов долинской нефти

тетралкилбензолы, что в основном согласуется с данными ультрафиолетовых спектров поглощения.

Детализированному исследованию были также подвергнуты фракции, содержащие конденсированные ароматические углеводороды. Путем двукратной четкой ректификации (под вакуумом) и хроматографического разделения из керосино-газойлевой фракции нефти было выделено более двухсот узких фракций, содержащих конденсированные ароматические углеводороды.

Изучение спектров поглощения этих фракций в ближней ультрафиолетовой области показало, что в большинстве случаев наблюдаются весьма отчетливые полосы поглощения, характерные для определенных структур конденсированных ароматических углеводородов или их смесей.

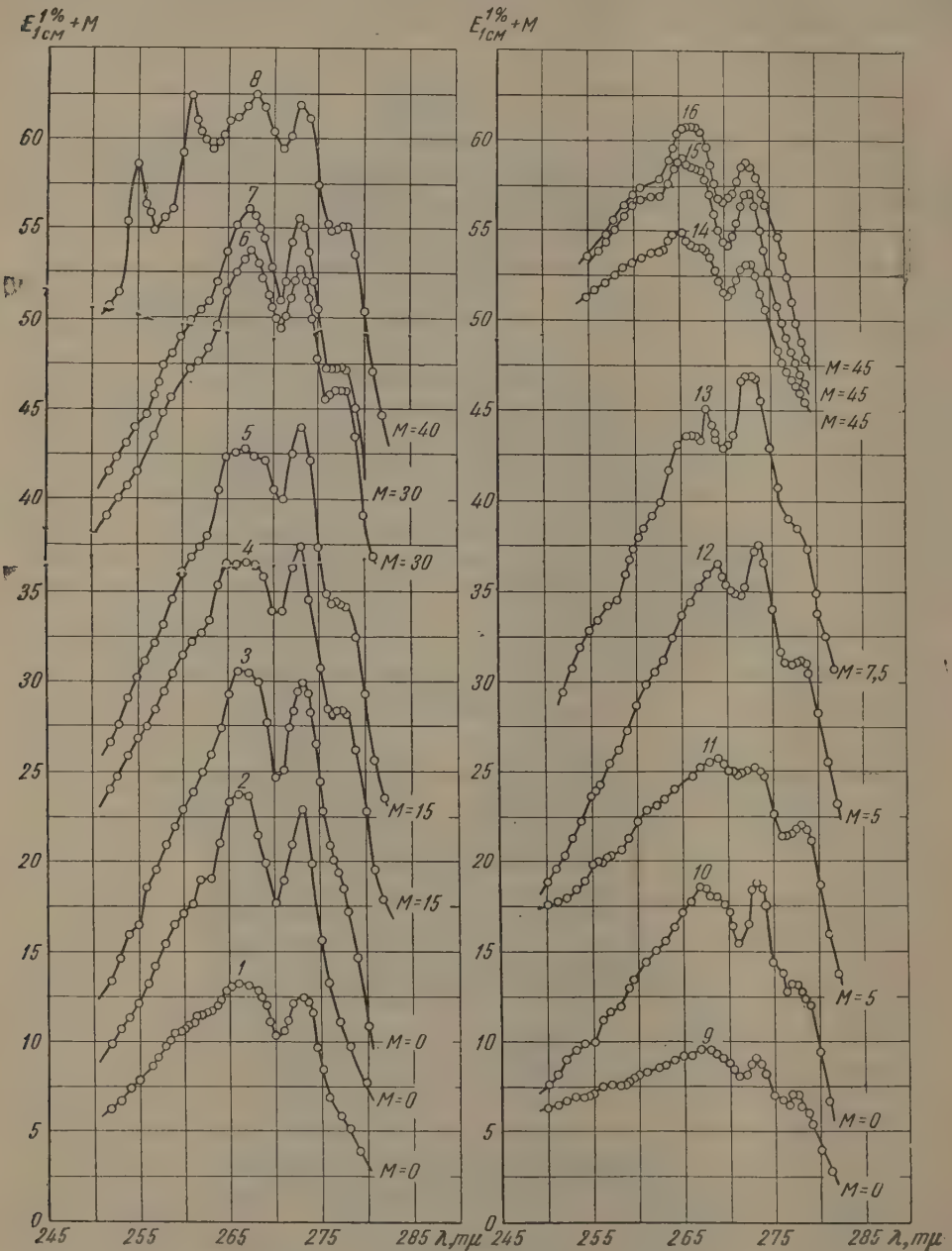


Рис. 2. Спектры поглощения фракций. Цифры у кривых — номера фракций по таблице

Рис. 3 показывает присутствие нафталина и его гомологов (кривые *17—23*), фенантрена (кривые *24—25*) и 2,3-диметилфенантрена (кривая *26*). Среди гомоголов нафталина были обнаружены α- и β-алкилнафталины, 1,2,-1,3-, 1,5, 1,6- и 1,7-диалкилнафталины и триалкилнафталины строения 1,3,5,- 1,4,6- и 1,2,5-. Возможно, что в некоторых фракциях присутствуют 1,2,3,4-, 1,4,6,7- и 2,3,6,7-тетразамещенные нафталина.

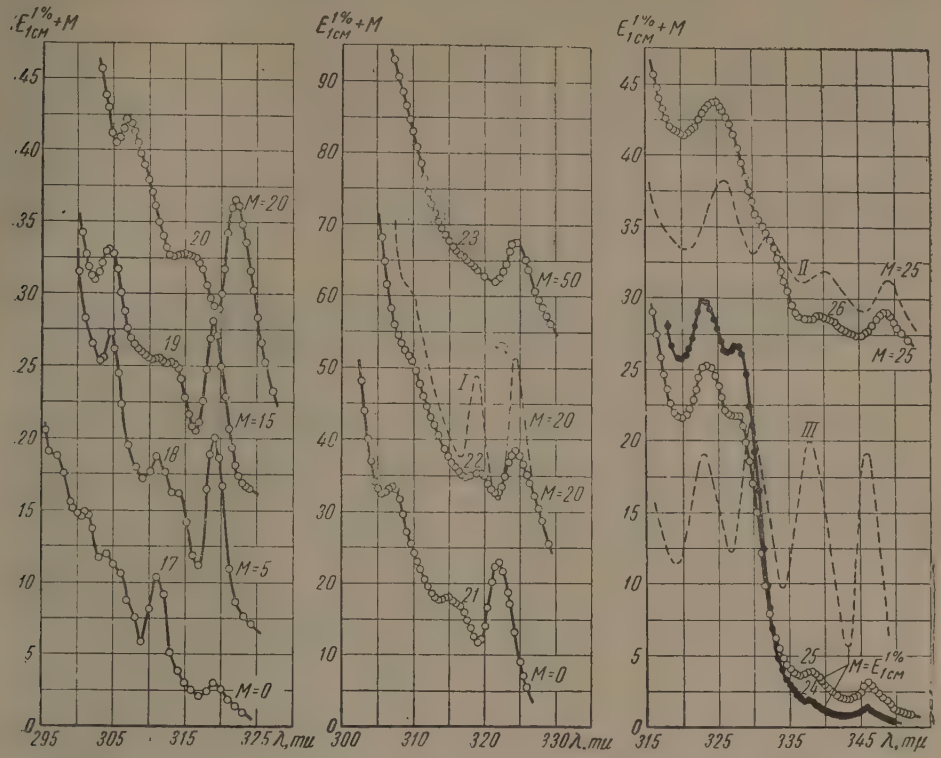


Рис. 3. Спектры поглощения фракций. Арабские цифры у сплошных кривых — номера фракций согласно таблице. Пунктир: *I* — спектр поглощения 1,3, 5-триметилнафталина, *II* — 2,3-диметилфенантрена, *III* — фенантрена [5]

По спектрам поглощения фракций, содержащих нафталин (такие фракции, как правило, выделялись в кристаллическом состоянии), была также сделана попытка количественного определения его содержания в нефти. Для этой цели были найдены величины E в максимуме полосы поглощения 311 mμ как для чистого нафталина, так и для исследуемых фракций. Затем содержание нафталина в последних вычислялось по известной формуле [1]. Оказалось, что в долинской нефти содержится приблизительно 0,04% нафталина.

Украинский научно-исследовательский
геологоразведочный институт

Цитированная литература

1. Гиллем А., Штерн Е., Электронные спектры поглощения органических соединений.— ИЛ, М., 1957.
2. Топчиев А. В., Розенберг Л. М., Кусаков М. М., Шишкина М. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, *9*, 1109 (1956).
3. Кусаков М. М., Нифонтова С. С., Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Топчиев А. В., Шишкина М. В., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1, 321. — Изд. Львовского гос. ун-та, Львов, 1957.
4. Norris M. S., Coggeshell N. D., Anal. Chem., 29, 183 (1953).
5. Friedel R. A., Orchin M., Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, p. 209, 341, 350. — N.-Y., 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. М. ВАДИМОВ

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В БАКТЕРИОЛОГИИ И ИММУНОЛОГИИ

Изучение ультрафиолетовых спектров поглощения анатоксинов

Работа проводилась в связи с изучением возможности использовать облучение γ-лучами для «холодной» стерилизации бактерийных препаратов [1]. В этом случае особый интерес представляет изучение физико-химических особенностей, которые могут иметь место после облучения дифтерийного анатоксина большими дозами γ-лучей.

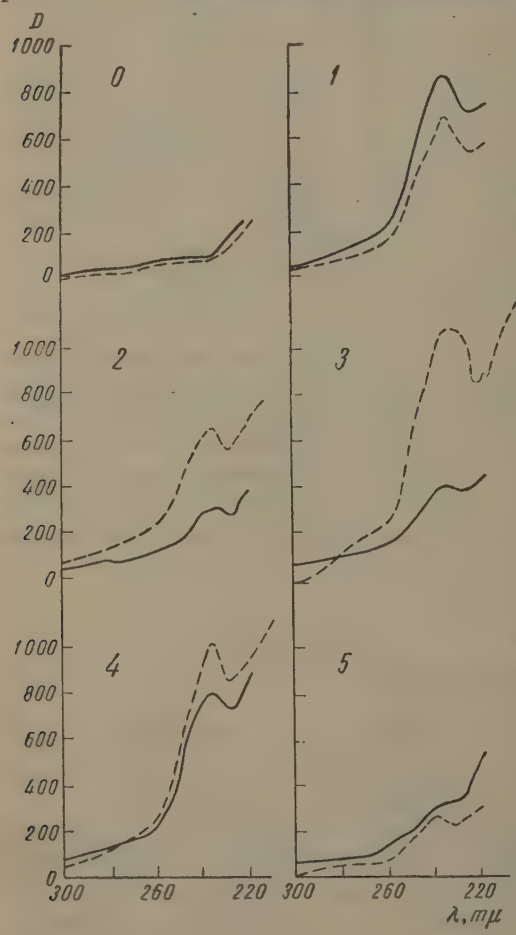


Рис. 1. Очищенный дифтерийный анатоксин серии 128В 142 АЕ. Кривые поглощения в ультрафиолетовой части спектра: *0* — неразогнанный препарат анатоксина, *1—5*—отдельные фракции по зонам свечения после электрофореза на бумаге. Пунктир — необлученный анатоксин; сплошные линии — облученный γ-лучами

Дифтерийный анатоксин, полученный из дифтерийных палочек, даже и в нормальном состоянии может получаться качественно неодинаковым. Биологические и биохимические методы оценки препарата еще не вполне достаточны. Недостаточен также для этого и метод электрофореза на бумаге с последующей окраской [2].

Предварительные измерения на спектрофотометре СФ-4 двух препаратов дифтерийного анатоксина, из которых один был подвергнут воздействию γ-лучей, показали, что в обоих случаях кривые поглощения мало отличаются друг от друга (рис. 1). Поэтому для того чтобы обнаружить какие-либо более тонкие физико-химические изменения, вызванные облучением препарата, нами был применен метод препаративного электрофореза на бумаге с последующим анализом элюатов из отдельных фракций путем изучения их спектров поглощения без окраски электрофореграммы, по люминесцирующим зонам, которые хорошо заметны при условии применения ацетатного буфера.

Препараты дифтерийного анатоксина облучались γ-лучами в дозе 1 500 000 г и затем разгонялись на ленте фильтровальной бумаги, после чего сушились при 20°. Лента бумаги после просмотра в фильтрованном ультрафиолетовом свете разрезалась по границам люминесцирующих зон. Содержимое зоны элюировалось физиологическим раствором и элюат промерялся на спектрофотометре СФ-4. Следует отметить, что яркость люминесценции препарата после облучения больше, чем у необлученного.

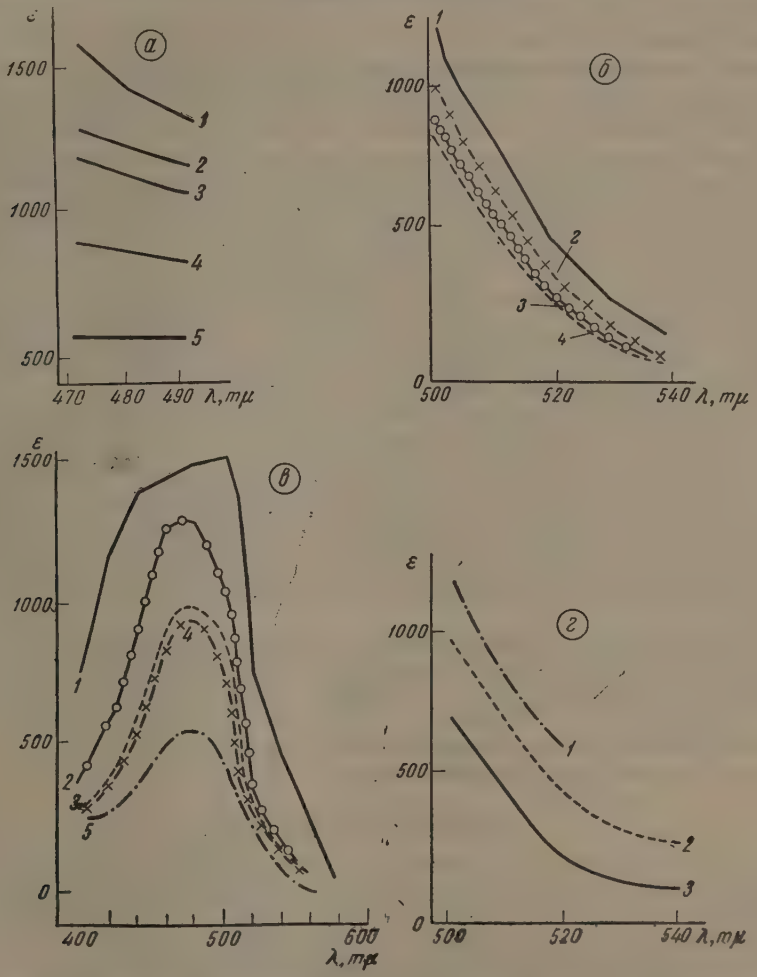


Рис. 2. Спектры поглощения остатков краски после окрашивания бактерий во взвеси. *а*: *1* — раствор чистой краски; *2* — $166 \cdot 10^6$ бактерий в 1 мл, *3* —$330 \cdot 10^6$ мл$^{-1}$, *4*—$660 \cdot 10^6$ мл$^{-1}$; *5*—10^9 мл$^{-1}$; *б*: *1* — раствор краски, *2* — живая культура bac. coli, *3* — вакцина (гретая), *4* — вакцина (кипяченая); *в*: *1* — раствор краски, *2* — живые бактерии, *3* — 50% живых бактерий, *4* — бактерии, убитые формалином, *5* — убитые кипячением бактерии; *г* : *1* — раствор краски, *2* — живые бактерии, *3* — бактерии, убитые γ-лучами

На рис. 1, *1—5* приводятся примерные кривые поглощения отдельных зон препарата до и после облучения γ-лучами. Обращает на себя внимание, что после разгонки препарата в большинстве случаев появляется максимум около 238 mμ, которого нет в спектре неразогнанного препарата. Из рис. 1 также видно, что характер кривых поглощения соответствующих зон необлученного и облученного препарата несколько различен, хотя максимум поглощения при 238 mμ не меняется. По-видимому, эти различия обусловлены некоторыми физико-химическими изменениями, происшедшими после облучения.

Выяснилось также, что кривые поглощения ряда серий также имеют некоторые отличия в зависимости от приготовления и степени очистки препарата, что весьма важно как возможный метод оценки его качества. Дальнейшие исследования в этом направлении продолжаются.

Изучение спектров поглощения обесцвеченной краски после окраски бактерий во взвеси

Многие бактерии меняют интенсивность и характер окраски в зависимости от их состояния и вирулентности [3]. Прямые спектрофотометрические измерения окраски бактерий (во взвеси) невозможны из-за мутности. Поэтому мы обратились к измерениям цветности или степени обесцвечивания краски, которой окрашивались бактерии. Нами были исследованы изменения краски акридинораижевой (после окраски ею во взвеси) находившихся в различных состояниях культур кишечной палочки. Взвесь бактерий приготовлялась путем смыва культуры с агара физиологическим раствором, разводилась в соответствии с оптическим стандартом, затем окрашивалась в течение определенного времени путем добавления раствора краски в пробирку со взвесью, отстаивалась или центрифугировалась. После этого надосадочная окрашенная жидкость, частично обесцвеченная, промерялась на спектрофотометре СФ-2 или СФ-4.

Рис. 2,*а* показывает, как меняется интенсивность окраски (обесцвечивания) в зависимости от количества окрашенных мертвых бактерий кишечной палочки. Можно также видеть, как меняется интенсивность окраски остатков краски и во многих других случаях (рис. 2,*б* — *г*).

Таким образом, изучение спектральных характеристик остатков раствора краски дает возможность по величине коэффициентов поглощения отличить взвесь живых бактерий в физиологическом растворе от взвеси мертвых.

Кривые поглощения обесцвеченных остатков краски являются также удобными характеристиками морфологического состояния бактерий, частично или в целом измененных или убитых путем различных воздействий.

Институт эпидемиологии и микробиологии им. Н. Ф. Гамалеи
Академии медицинских наук СССР

Цитированная литература

1. Троицкий В. Л., Туманян М. А., Вадимов В. М., Першина З. Т., Каулен Д. Р., Гончаренко И. М. Дуплищева А. П., Хрущев В. Г., Тезисы докладов на Всесоюзной технической конференции по применению изотопов и излучений, стр. 192.—Изд. АН СССР, 1957.
2. Вадимов В. М., Медицинская радиология, *5*, 64 (1958).
3. Desbordes, Ann. Inst. Pasteur, 86, 677 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. Н. БУБНОВ, Ю. А. СОРОКИН, С. П. СОЛОДОВНИКОВ и В. М. ЧИБРИКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОЛХРОМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В опубликованных ранее работах [1—3] указывалось, что в сильно разбавленных растворах катиона дибензолхрома и его замещенных наблюдается четкая сверхтонкая структура спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с протонами бензольных колец, непосредственно связанных с атомом металла (хрома). Было найдено, что введение заместителя в бензольное кольцо не изменяет g-фактора соединения (1,986±0,002) и величины сверхтонкого (СТ) расщепления спектра (3,6±0,5Gs), т. е. не нарушает распределения спиновой плотности неспаренного электрона по молекуле. Также было найдено, что температура раствора, природа растворителя или заместителя, введенного в бензольное кольцо, влияет на ширину компонент сверхтонкой структуры (СТС) спектра.

Дальнейшие исследования были направлены на выяснение распределения спиновой плотности неспаренного электрона по молекуле, механизма СТ расщепления спектра и причин, определяющих ширину компонент СТС. Было найдено, что в спектре ЭПР Cr ароматических соединений, помимо описанного ранее [1—3] расщепления, вызванного взаимодействием с магнитными моментами на протонах бензольных колец, имеется дополнительное расщепление, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом изотопа Cr^{53}. Величина СТ расщепления, обусловленного атомом Cr^{53}, равна 19 Gs [4] и близка к расщеплению в солях хрома [5, 6]. Это дает основание считать, что имеется отличная от нуля спиновая плотность неспаренного электрона на центральном атоме металла и на протонах бензольных колец.

Для оценки величины спиновой плотности неспаренного электрона в π-системе колец был использован следующий прием. Известно [7, 8], что если в π-системе ароматического соединения имеется отличная от нуля спиновая плотность неспаренного электрона, то СТ расщепление спектра ЭПР от α-протонов в жирной боковой цепи по порядку величины будет близко к расщеплению на протонах ароматического кольца.

С этой целью был исследован катион дибензолхрома с циклогексильными заместителями в обоих кольцах. Было обнаружено, что при понижении температуры раствора этого соединения наблюдается дополнительное расщепление каждой СТ компоненты спектра на триплет. Это дополнительное расщепление равно 1±0,5 Gs и обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с двумя протонами циклогексильного заместителя, находящимися в α-положении к бензольному кольцу.

Таким образом, можно считать, что для катионов Cr-ароматических соединений при некоторых условиях (в ацетоновом растворе при температуре около —90° или в спиртовом растворе при температуре около —30°) в π-системе бензольных колец имеется отличная от нуля спиновая плотность неспаренного электрона.

При исследовании влияния различных факторов на ширину СТ компонент спектра ЭПР, помимо описанного ранее [3] влияния природы заместителя, было найдено, что в сильно разбавленных растворах с понижени-

ем температуры, как правило, наблюдается монотонное улучшение разрешения спектра ЭПР, т. е. уменьшение ширины компонент СТС.

В некоторых растворителях, например в спиртах, наблюдается аномальный ход зависимости разрешения спектра от температуры. Возможно, что это явление вызвано образованием комплексов между катионом дибензолхрома и молекулами растворителя, что приводит к аномальному изменению ширины компонент СТС. Для выяснения характера образующихся комплексов необходимо более детальное исследование механизмов, определяющих ширину компонент СТС.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Институт химии при Горьковском
гос. университете

Цитированная литература

1. Разуваев Г. А., Сорокин Ю. А., Домрачев Г. А., Петухов Г. Г., Цветков Ю. Д., Молин Ю. Н., Докл. АН СССР, **113**, 1293 (1957).
2. Цветков Ю. Д., Воеводский В. В., Разуваев Г. А., Сорокин Ю. А., Домрачев Г. А., Докл. АН СССР, **115**, 118 (1957).
3. Воеводский В. В., Молин Ю. Н., Чибрикин В. М., Оптика и спектроскопия, **5**, 90 (1958).
4. Бубнов Н. Н., Чибрикин В. М., Ж. физ. химии, **33**, 1891 (1959).
5. Маненков А. А., Прохоров А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **28**, 755 (1955).
6. Blaney B., Bowers K. D., Proc. Phys. Soc. **A**, **64**, 1135 (1954).
7. Venkataraman B., Fraenkel G., J. Chem. Phys., **23**, 588 (1955).
8. Chesnut D. B., J. Chem. Phys., **29**, 43 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. Н. БУБНОВ, В. Ф. ЦЕПАЛОВ и В. Я. ШЛЯПИНТОХ

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СЕМИХИНОНА ЭОЗИНА И ЖИВОГО ЛИСТА

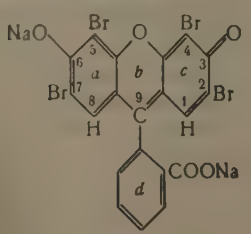
Работа выполнена с целью выяснения природы промежуточных продуктов в фотохимических реакциях эозина и хлорофилла. Реакции проводились при комнатной температуре непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра с высокочастотной модуляцией магнитного поля [1]. Схема оптической установки описана в работе [2].

Фотовосстановление эозина

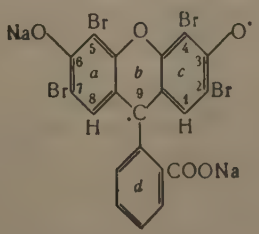
Реакция фотовосстановления эозина состоит в превращении красителя в лейкосоединение. Механизм этой реакции изучался потенциометрическим и спектральным методами [3, 4], причем было установлено, что реакция протекает стадийно с образованием промежуточного продукта. Авторы цитированных работ предположили, что относительно устойчивый промежуточный продукт является свободным радикалом — семихиноном красителя. Время жизни этого промежуточного продукта при комнатной температуре составляет несколько секунд.

При освещении эозина (растворитель — пиридин, восстановитель — аскорбиновая кислота) в резонаторе ЭПР-спектрометра сразу же возникает сигнал ЭПР, который представляет собой триплет с величиной сверхтонкого расщепления $\Delta H = 4{,}6 \pm 0{,}2$ Gs. Соотношение интенсивностей компонент сверхтонкой структуры 1 : 2 : 1. Анализ спектра позволяет сделать вывод, что неспаренный электрон взаимодействует с двумя протонами, находящимися в эквивалентных положениях к свободной валентности. Механизм фотохимической реакции полностью объясняется схемой Шенка [5], согласно которой за поглощением фотона следует раскрытие двойной связи хиноидного кислорода. При этом образуется бирадикал II, строение которого объясняет его способность к реакции с восстановителями и кислородом [5]. В реакции фотовосстановления атом H присоединяется к атому O в положении *3*. Неспаренный электрон атома C *9* взаимодействует с протонами в положении *1* и *8*, что и объясняет, как отмечалось выше, спектр ЭПР семихинона. Взаимодействие с протонами кольца *d* не проявляется в спектре ЭПР, поскольку плоскость кольца *d* не совпадает с плоскостью колец *a*, *b* и *c*.

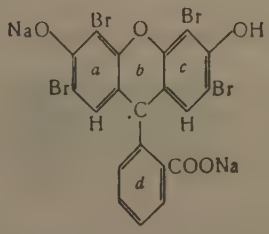
При переходе от эозина к семихинону полоса поглощения в оптическом спектре смещается в сторону коротких волн. Этот сдвиг можно объяснить исчезновением хиноидной структуры в результате реакции фотовосстановления.



I Эозин



II Бирадикал эозина



III Семихинон эозина

Спектр ЭПР живого листа

В нашей работе впервые получен спектр ЭПР живого листа. В качестве объекта исследования был выбран лист agrophyrum repens. Сигнал ЭПР представляет собой дублет с величиной сверхтонкого расщепления $\Delta H = 1{,}8 \div 0{,}2$ Gs. Точно такой же спектр получен при проведении реакции фотовосстановления хлорофилла в модельной системе. В качестве растворителя использовался пиридин, в качестве восстановителя — аскорбиновая кислота. После выключения света сигнал ЭПР в листе и модельной системе исчезает за время, меньшее 1 сек.

В настоящее время ведется работа по выяснению природы обнаруженных свободных радикалов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Семенов А. Г., Бубнов Н. Н., ПТЭ, *1*, 92 (1959).
2. Бубнов Н. Н., Кибалко Л. А., Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я., Оптика и спектроскопия, **7**, 117 (1959).
3. Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я., Докл. АН СССР, **116**, 641 (1957).
4. Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, **4**, 637 (1959).
5. Schenck G., J. Elektrochem., **56**, 855 (1952).

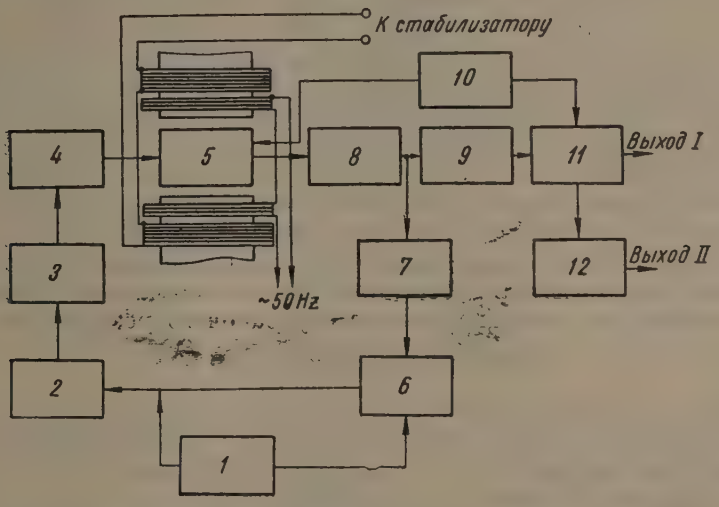
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Г. СЕМЕНОВ

РАЗРАБОТКА СЕРИЙНОГО МАГНИТНОГО РАДИОСПЕКТРОГРАФА ПОВЫШЕННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТИПА ЭПР-2 ИХФ

В Институте химической физики АН СССР разработан серийный магнитный радиоспектрограф ЭПР-2, предназначенный для исследования химических объектов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При разработке технических условий этого радиоспектрографа, наряду с высокой чувствительностью, предъявлялись особенно высокие требования в отношении стабильности его работы и простоты в эксплуатации.



Блок-схема радиоспектрографа ЭПР-2. *1* — генератор АПЧ, $f = 630$ kHz; *2* — клистронный генератор, $\lambda = 3{,}2$ см, *3* — ферритовая развязка, *4* — переменный аттенюатор, *5* — резонатор с образцом, *6* — фазочувствительный детектор АПЧ, *7* — усилитель сигнала АПЧ, $f = 630$ kHz; *8* — кристаллический детектор СВЧ, *9*— усилитель сигнала ЭПР, f=975 kHz, *10* — ВЧ-генератор, $f = 975$ kHz, *11* — синхронный детектор, $f = 975$ kHz, *12* — усилитель постоянного тока

В результате большой исследовательской работы было установлено, что радиоспектрограф с ВЧ-модуляцией магнитного поля, проходным рабочим резонатором и автоподстройкой частоты клистронного генератора по рабочему резонатору в значительной степени удовлетворяет поставленным требованиям.

Блок-схема радиоспектрографа ЭПР-2 приведена на рисунке. В ЭПР-2 применена двойная модуляция магнитного поля. НЧ-модуляция создается модуляционными катушками, надетыми на полюсные наконечники электромагнита. ВЧ-модуляция создается по методу, предложенному в работе [1]. Для этого резонатор частично разрезается таким образом, чтобы щель в его стенках не пересекала линий СВЧ-тока на них. ВЧ-ток подводится непосредственно к резонатору. Обтекая щель, он создает внутри

резонатора ВЧ-магнитное поле. В ЭПР-2 используется проходной цилиндрический резонатор с типом колебаний H_{011}.

Генератор, создающий ВЧ-модуляцию магнитного поля, имеет максимальную мощность порядка 100 W. Максимальная двойная амплитуда напряженности ВЧ-магнитного поля внутри резонатора равна примерно 12 Oe.

Сигнал ЭПР выделяется из продетектированных СВЧ-колебаний и усиливается резонансным усилителем, настроенным на частоту 975kHz. Максимальный коэффициент усиления $5 \cdot 10^5$, ширина полосы пропускания 10^4 Hz. К выходу усилителя ВЧ подключен синхронный детектор на германиевых диодах. С синхронного детектора сигнал ЭПР подается на вертикальные пластины осциллоскопа. В случае регистрации сигнала ЭПР на самописце к выходу синхронного детектора подключается усилитель постоянного тока (УПТ) через RC-цепочку с большой постоянной времени. В этом случае НЧ-модуляция магнитного поля выключается, а в основных катушках электромагнита ток медленно изменяется электронным устройством, выполняющим одновременно и роль стабилизатора тока электромагнита.

ЭПР-2 снабжен системой автоматической подстройки частоты (АПЧ) колебаний клистронного генератора по рабочему резонатору [2]. АПЧ работает следующим образом. На отражатель клистрона подается напряжение (порядка 15 mV) от генератора АПЧ (630 kHz). Это напряжение создает частотную модуляцию СВЧ-колебаний, генерируемых клистроном. При наличии расстройки частоты колебаний клистрона относительно резонатора появляется аплитудная модуляция СВЧ-колебаний, падающих на СВЧ-детектор (сигнал АПЧ). Фаза сигнала АПЧ зависит от знака расстройки, а амплитуда пропорциональна расстройке. После детектирования СВЧ-колебаний сигнал АПЧ выделяется и усиливается резонансным усилителем АПЧ (630 kHz), имеющим усиление порядка 10^5, и подается на фазочувствительный детектор. С фазочувствительного детектора сигнал подается на отражатель клистрона. Тем самым частота его колебаний подстраивается под резонансную частоту рабочего резонатора.

Основные характеристики ЭПР-2

Длина волны	3,2 см
Предельная чувствительность	$5 \cdot 10^{-12}$ моль дифенилпикрилгидразила *
Разрешающая сила	0,25 Oe
Время записи на самописце	0,5; 3 и 18 мин
Интервал температур образца	$+196 \div +200°$
Питание — от сети	220 V

ЭПР-2 практически не чувствителен к механическим вибрациям и изменениям окружающей температуры.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Buckmaster H. A., Sckovil H. E. D., Canad. J. Phys., 34, 711 (1956).
2. Кротова М. Д., Дипломная работа.— Моск. гос. ун-т, 1957.

* Стандартный радикал

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ, В. П. КОЛОБКОВ и И. И. РЕЗНИКОВА

СВЯЗЬ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА В МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ СО СПЕКТРАЛЬНЫМ СОСТАВОМ ИЗЛУЧЕНИЯ *

В работе [1] высказано предположение о существовании связи между вероятностью перехода в метастабильное состояние r и спектральным положением полосы флуоресценции. Проверкой высказанного предположения может явиться исследование зависимости выхода фосфоресценции или отношения выходов фосфоресценции и флуоресценции $q_{фос}/q_{фл}$ от положения спектра флуоресценции. При отсутствии тушения на метастабильном уровне изменения $q_{фос}$ и $q_{фос}/q_{фл}$ характеризуют изменение r [2].

В работе [3] описаны результаты измерений $q_{фос}/q_{фл}$ при — 196° в сопоставлении с частотами максимумов соответствующих спектров флуоресценции у пяти производных фталимида в 37 различных средах (рис. 1). У исследованных производных фталимида $q_{фос}/q_{фл}$ при переходе от среды к среде постепенно возрастает с увеличением $\nu_{фл}^{max}$. При этом у каждого из веществ большинство точек хорошо охватывается одной кривой. Рассмотрение зависимостей $q_{фос}/q_{фл}$ от $\lambda_{фл}^{max}$ у исследованных производных фталимида приводит к заключению, что $q_{фос}/q_{фл}$, а следовательно, и r мало зависят от химической природы среды и от того, находится ли среда в кристаллическом или стеклообразном состоянии, но определяется, в основном, положением спектра флуоресценции.

Подробно зависимость $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ нами исследована в настоящее время только у некоторых производных фталимида. Однако подобная зависимость не является свойством только этих соединений. На рис. 2 сопоставлены $q_{фос}/q_{фл}$ и $\nu_{фл}^{max}$ для α- и β-нафтолов и антраниловой кислоты; $q_{фос}/q_{фл}$ у нафтолов определены в четырех средах. И в этом случае большим $\nu_{фл}^{max}$ соответствуют большие $q_{фос}/q_{фл}$. У антраниловой кислоты $q_{фос}/q_{фл}$ определены в 17 средах, и у этого вещества также большая часть точек охватывается одной кривой. Изменение $\nu_{фл}^{max}$ в этом случае очень велико — от 21 200 до 25 900 $см^{-1}$, а соответствующее изменение $q_{фос}/q_{фл}$ сравнительно невелико — от 0,01 до 0,2 (исключая точки, выпадающие из зависимости). Качественно возрастание $q_{фос}/q_{фл}$ с $\nu_{фл}^{max}$ наблюдается также у β-нафтиламина, фенантрена и флуоресцеина. Итак, повышение $q_{фос}/q_{фл}$ с увеличением $\nu_{фл}^{max}$ отмечено у незамещенного углеводорода, у различных аминов, у оксипроизводных и у красителя и, следовательно, является довольно общей закономерностью.

Выпадение отдельных точек из зависимости $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$, особенно заметное при малых $q_{фос}/q_{фл}$, должно быть отнесено, в первую очередь, за счет безызлучательной дезактивации метастабильного состояния (уменьшение значений $q_{фос}/q_{фл}$) или за счет специфического действия, подобного оказываемому средами, содержащими в составе своих молекул

* Работа доложена на XI Всесоюзном совещании по теоретической спектроскопии (Москва, 2—10 декабря 1957).

атомы брома [4] (увеличение значений $q_{фос}/q_{фл}$). Тот факт, что из общей зависимости $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ выпадают лишь немногие точки, показывает, что у большинства соединений почти во всех средах при — 196° отсутствует как безызлучательная дезактивация метастабильных состояний, так и специфическое, независимое от положения спектра, усиление r.

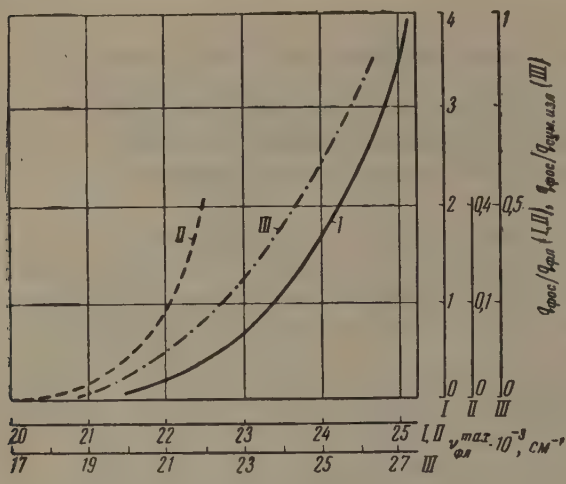


Рис. 1. Схематический ход зависимостей (при — 196°) $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ у 3-ацетиламино-N-метилфталимида (*I*) и 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида (*II*) и $q_{фос}/q_{сум.изл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ у 3-гидрокси-N-метилфталимида (*III*)

Перейдем к рассмотрению другой возможности изучения r. В работе [5] было показано, что тушение флуоресценции некоторых соединений йодистыми солями обусловлено увеличением r. Поэтому изучение дей-

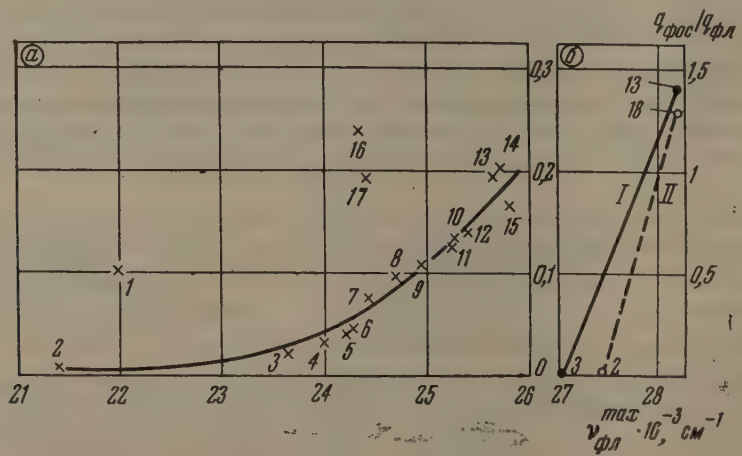


Рис. 2. Зависимость $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ (при — 196°) у антраниловой кислоты (*а*), α-нафтола (*IIб*) и β-нафтола (*IIIб*). Нумерация сред: *1*—кристаллическое состояние, *2*—бензол, *3* — вода, *4* — четыреххлористый углерод, *5* — нитрометан, *6* — *н*-октан, *7* — пиридин, *8*— *м*-ксилол, *9* — псевдокумол, *10* — толуол (ст.), *11* — *о*-ксилол, *12* — *н*-гексан, *13* — пропилформиат (ст.), *14* — этиловый спирт (ст.), *15* — этилацетат, *16* — ацетон, *17* — анизол, *18* — хлороформ; (ст.) — обозначение для сред, образующих при — 196° стеклообразную массу

ствия посторонних примесей может явиться методом изучения r. Результаты количественного исследования влияния йодистых солей и анилина на длительность возбужденного состояния производных фталимида приведены в работе [6], в которой показано, что эффективность действия k йодистого триэтиламина и анилина в случае всех исследованных веществ, как правило, возрастает с увеличением $\nu_{фл}^{max}$. Приведенные в [6]

рисунки, изображающие зависимость k от $\nu_{фл}^{max}$, показывают, что точки, характеризующие значения k для одного и того же флуоресцирующего вещества в разных растворителях, объединяются прямыми или кривыми, близкими к прямым (рис. 3). Таким образом, факт зависимости r от положения спектра излучения может считаться установленным двумя различными путями. Может также считаться доказанным выдвинутое в [1] предположение о том, что падение $q_{фл}$ при 20° с возрастанием $\nu_{фл}^{max}$ обусловлено увеличением r. Следовательно, изучение зависимости $q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ может служить также методом исследования r *.

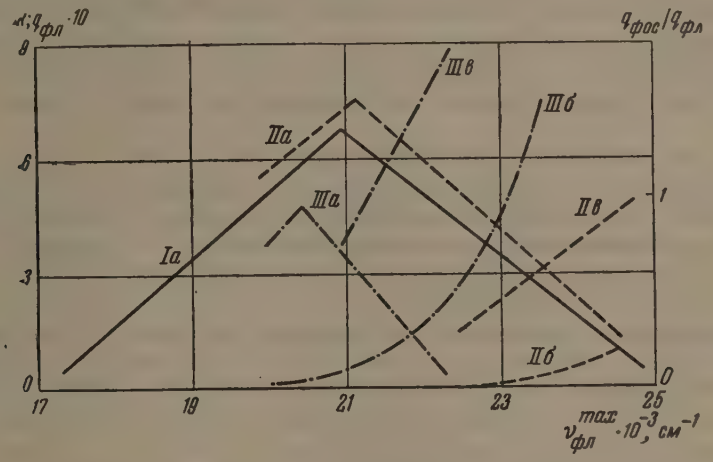


Рис. 3. Схематический ход зависимостей: $q_{фл}$ при 20° (*а*), $q_{фос}/q_{фл}$ при —196° (*б*) и k при тушении анилином (*в*) от $\nu_{фл}^{max}$ у 4-амино-N-метилфталимида (*I*), 4-ацетиламино-N-метилфталимида (*II*) и 3-метилацетиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимида (*III*)

Рассмотрим теперь соответствие данных о вероятностях перехода в метастабильное состояние, полученных тремя разными методами. Сопоставление спектральных зависимостей $q_{фл}$ при 20°, $q_{фос}/q_{фл}$ при —196° и k при 20° от $\nu_{фл}^{max}$ (рис. 3) показывает их качественное соответствие. По мере смещения спектра флуоресценции вещества в разных растворителях в коротковолновую сторону возрастает $q_{фос}/q_{фл}$, увеличивается k и уменьшается $q_{фл}$. Качественное соответствие между тремя зависимостями сохраняется и при переходе от вещества к веществу. Например, на рис. 3 кривые для 3-метилацетиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимида сдвинуты по сравнению с соответствующими кривыми для 4-ацетиламино-N-метилфталимида таким образом, что при одном и том же положении спектра флуоресценции у первого вещества значения $q_{фос}/q_{фл}$ и k значительно больше, чем у второго, а $q_{фл}$ соответственно меньше.

При одних и тех же $\nu_{фл}^{max}$ значения $q_{фос}/q_{фл}$, непосредственно измеренные при —196°, значительно ниже, чем значения $q_{фос}/q_{фл}$, оцененные на основании зависимости $q_{фл}$ при 20° от $\nu_{фл}^{max}$. Например, как следует из зависимости $q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ у 4-амино-N-метилфталимида (рис. 3), при отсутствии тушения на метастабильном уровне при $\nu_{фл}^{max} = 22\,000$ см$^{-1}$ должно было бы наблюдаться $q_{фос}/q_{фл}$, равное, по крайней мере, 0,3. Однако при этом значении $\nu_{фл}^{max}$ у этого вещества при —196° фосфоресценции нет совсем. Наблюдающееся расхождение можно было бы

* Здесь мы опускаем сравнение преимуществ и недостатков рассматриваемых трех методов изучения r, приведенное в докладе на Совещании.

объяснить безызлучательной дезактивацией на метастабильном уровне при —196°. Однако в случае 4-амино-метилфталимида, судя по большой величине выхода суммарного излучения при этом $\nu_{фл}^{max}$—196°, близкой к единице, нельзя ожидать сколько-нибудь значительной безызлучательной дезактивации. Поэтому это объяснение следует отвергнуть. Хотя и не столь однозначно, его приходится отвергнуть и в других случаях.

Для объяснения расхождения в величинах $q_{фос}/q_{фл}$, непосредственно измеренных при —196° и оцененных по $q_{фл}$ при 20°, можно предположить, что положение спектра определяет не непосредственно r, а вероятность перехода в некоторое промежуточное состояние, из которого с независящим от $\nu_{фл}^{max}$ соотношением вероятностей уже совершается переход как в метастабильное, так и в основное состояния. Вторым возможным объяснением этого расхождения может явиться предположение о возрастании r при увеличении температуры (или уменьшении жесткости).

Подведем некоторые итоги исследования r. Все три разобранных метода дали качественно согласующиеся результаты. В очень многих случаях как тушащее действие растворителя, так и действие некоторых типичных тушителей флуоресценции заключается в создании благоприятных условий для протекания внутримолекулярного процесса дезактивации, состоящего в увеличении r. Однако характер действия растворителя и тушителя различен. Растворители действуют, изменяя спектр флуоресценции*, изменяя форму и взаимное положение энергетических поверхностей основного и возбужденных состояний. Тушитель действует, не изменяя спектр, а лишь меняя вероятность интеркомбинационного перехода.

Гос. оптический институт
им. С. И. Вавилова

Цитированная литература

1. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, **1**, 161 (1956).
2. Свешников Б. Я., Диссертация.— ФИАН СССР, 1951.
3. Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, **119**, 922 (1958).
4. Зелинский В. В., Емец Н. П., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Изв. АН СССР, **20**, 507 (1956).
5. Зелинский В. В., Колобков В. П., Оптика и спектроскопия, **1**, 560 (1956).
6. Зелинский В. В., Колобков В. П., Кондараки Н. А., Докл. АН СССР, **117**, 391 (1957).

---

* В настоящей работе мы всюду сопоставляли $q_{фл}$ при 20°, $q_{фос}/q_{фл}$ при —196° и k при 20° с $\nu_{фл}^{max}$ при соответствующей температуре. В нынешней начальной стадии исследования мы не можем утверждать, что следует сопоставлять эти величины именно с $\nu_{фл}^{max}$, а не с другой характеристикой, меняющейся параллельно изменению положения спектра. Сейчас можно только с уверенностью сказать, что величины $q_{фл}$, $q_{фос}/q_{фл}$ и k, а следовательно, и r определяются спектральными характеристиками вещества, взаимным расположением энергетических кривых основного и возбужденных состояний.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ, ДОЛОЖЕННЫХ НА XII ВСЕСОЮЗНОМ СОВЕЩАНИИ ПО СПЕКТРОСКОПИИ, ПУБЛИКУЕМЫХ В ДРУГИХ ЖУРНАЛАХ

В. В. Воеводский и Л. А. Блюменфельд, Радиоспектроскопия и проблемы современной теоретической химии, Успехи физ. наук, 68, 31 (1959).

Л. В. Лапис, Спектральный анализ чистых металлов, Успехи физ. наук, 68, 71 (1959).

В. М. Чулановский, Измерение интенсивности в инфракрасных спектрах, Успехи физ. наук, 68, 145 (1959).

П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Методы измерения интенсивностей линий комбинационного рассеяния, Успехи физ. наук, 68,135 (1959).

Ф. Д. Клемент, О спектральном анализе в кристаллохимии и физической химии, Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР, 7, 3 (1958).

А. Н. Зайдель, Спектральный анализ изотопного состава, Успехи физ. наук, 68, 123 (1959).

Э. В. Шпольский, Эмиссионный спектральный анализ органических соединений, Успехи физ. наук, 68, 51 (1959).

Л. А. Тумерман, Применение спектроскопии в биохимии и биологии, Успехи физ. наук, 68, 93 (1959).

И. М. Белоусова, Д. Б. Гуревич, В. К. Прокофьев и Ю. А. Снигирев, К вопросу о времени установления термодинамического равновесия в плазме дугового разряда, Оптика и спектроскопия, 7, 14 (1959).

А. К. Виноградова и Л. М. Иванцов, Растровые осветители с цилиндрической оптикой, Оптика и спектроскопия 6, 829 (1959).

Б. В. Львов, Исследование атомных спектров поглощения путем полного испарения вещества в графитовой кювете, Инж.-физ. ж., 2, 44 (1959).

Н. И. Калитеевский, Г. М. Малышев и М. П. Чайка, Фотоэлектрический спектрометр с интерферометром Фабри-Перо, Оптика и спектроскопия, 6, 820 (1959).

Н. С. Цхай и С. Л. Мандельштам, О «влияниях» на интенсивность спектральных линий в спектре пламени. Оптика и спектроскопия, 7, 141 (1959).

И. В. Подмошенский и В. М. Шелемина, Определение линейного поглощения аналитических спектральных линий дуги и искры, Оптика и спектроскопия, 6, 813 (1959).

Н. К. Суходрев и С. Л. Мандельштам, О температуре паров электродов в искровом разряде, Оптика и спектроскопия, 6, 723 (1959).

Ф. З. Педос, Н. С. Свентицкий и З. И. Шлепкова, Низковольтный импульсный разряд в вакууме для получения спектров, Оптика и спектроскопия, 6, 815 (1959).

О. А. Бочкова, Л. П. Разумовская, С. Э. Фриш и Н. В. Чернышова, Упрощенные методы спектрального анализа инертных газов на примеси, Оптика и спектроскопия, 6, 818 (1959).

Ю. А. Шерстков, К вопросу о применимости функции Кауэна и Дике для дуги постоянного тока, Оптика и спектроскопия, 6, 817 (1959).

В. А. Зубов, Г. Г. Петраш и М. М. Сущинский, Некоторые применения спектрометра с большой дисперсией для молекулярного анализа по спектрам комбинационного рассеяния света, Оптика и спектроскопия, 6, 827 (1959).

С. Л. Беркович, М. В. Гофрен, М. В. Лобачев, Т. К. Фальк и И. Д. Шаронов, Светосильный спектрометр ДФС-12 с дифракционными решетками, Оптика и спектроскопия, 6, 824 (1959).

Г. Н. Рассудова и Ф. М. Герасимов, Дифракционные решетки для разделения порядков спектра, Оптика и спектроскопия, 6, 826 (1959).

И. В. Пейсахсон, Оптические системы для фокусировки инфракрасной радиации на приемник малых размеров, Оптика и спектроскопия, 6, 831 (1959).

Г. Г. Слюсарев и Н. И. Куликовская, Изменение распределения световой энергии в дифракционном изображении посредством фильтров переменной прозрачности, Оптика и спектроскопия, 4, 486 (1958).

Ю. П. Щепеткин, О некоторых возможностях исправления вертикального астигматизма в установках на окружности Роуланда. Вакуумный монохроматор с вогнутой решеткой и тороидальным зеркалом, Оптика и спектроскопия, 6, 822 (1959).

М. С. Киселева, Б. С. Непорент, В. А. Фурсенков, Спектральное определение влажности воздуха в верхних слоях атмосферы, Оптика и спектроскопия, 6, 801 (1959).

Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, В. Н. Шамшев, Исследование методом электронного парамагнитного резонанса свободных радикалов, образующихся в процессе облучения быстрыми электронами, Оптика и спектроскопия, 6, 806 (1959).

Л. А. Игнатьева, Изучение α- и β-сподуменов методом инфракрасной спектроскопии, Оптика и спектроскопия, 6, 807 (1959).

Н. И. Шергина, В. П. Кузнецова, А. С. Нахманович и И. В. Калечиц, Спектры поглощения фенолов в ультрафиолетовой области, Оптика и спектроскопия, 6, 803 (1959).

Н. Г. Ярославский и А. Е. Станевич, Вращательные спектры паров H_2O и поглощение влажного воздуха в области 40—2500 микрон, Оптика и спектроскопия, 6,799 (1959).

А. Н. Сидоров, Инфракрасные спектры сублимированных пленок оксихинолинатов металлов, Оптика и спектроскопия, 6, 812 (1959).

Л. Д. Кисловский, Спектр отражения и оптические характеристики терилена в области 700—1300 $см^{-1}$, Оптика и спектроскопия, 6, 810 (1959).

З. В. Жидкова, Т. А. Сперанская, Об измерении спектров диффузного отражения в области пересечения кривых дисперсии связующих сред и вещества частиц рассеивающих сред, Оптика и спектроскопия (1960).

А. С. Топорец, Исследование поглощения и рассеяния света в пигментах, Оптика и спектроскопия, 4, 494 (1958).

Г. Г. Петраш, О выборе скорости сканирования оптимальной постоянной времени и ширины щели при спектрометрических измерениях, Оптика и спектроскопия, 6, 792 (1959).

Л. С. Агроскин и Н. В. Королев, Микроскопы-спектрофотометры, Оптика и спектроскопия, 6, 832 (1959).

М. В. Лобачев, С. В. Подмошенская, И. И. Трилесник и А. Б. Шадрина, Многоканальная фотоэлектрическая установка ДФС-10 для эмиссионного спектрального анализа, Заводск. лаборатория, 8, 1013 (1959).

К. С. Гаргер, Г. Д. Кривуля, Ф. С. Ортенберг и В. И. Трофимова, Исследование спектра конвертерного пламени при различных способах продувки, Заводск. лаборатория, *5*, 573 (1959).

О. Ф. Чесноков и Ю. А. Копейкин, Усовершенствование метода просыпки проб в спектральном анализе, Заводск. лаборатория, *12*, 1487 (1958).

М. Э. Брицке и Е. А. Лаврова, Применение фотоэлектрического стилометра ФЭС-1 для анализа непроводящих порошков, Заводск. лаборатория, 8, 970 (1959).

Е. А. Сергеев, Л. С. Марголин, П. А. Степанов, М. В. Белобрагина и Н. А. Никитина, Повышение чувствительности спектрального анализа горных пород на основе химико-термического концентрирования микроэлементов, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

В. В. Пластинин, Спектральный анализ слюд, Заводск. лаборатория, *5*, 577 (1959).

И. Г. Юделевич, И. Р. Шелпакова, Т. И. Сосновская и Л. С. Бортник, Спектрографический контроль процесса производства редких металлов, Заводск. лаборатория, 8, 959 (1959).

М. Н. Штутман, В. П. Авдеенко, Е. В. Зверева, В. М. Штейнберг и Т. А. Еремеева, О возможности использования импульсного источника для анализа шлаков и агломератов, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

К. И. Ионова, Изучение точности спектрографического метода анализа мартеновских шлаков из раствора с применением искрового возбуждения, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

Н. В. Королев, Установка эмиссионного микроспектрального анализа, Заводск. лаборатория, *8*, 1014 (1959).

А. В. Шаевич, Состояние проблемы изготовления эталонов, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

Т. К. Айдаров, А. Е. Зак и Е. С. Сафонова, О влиянии некоторых элементов при определении щелочных металлов методом пламенной фотометрии, Заводск. лаборатория, *3*, 263 (1959).

С. И. Бергер и Л. М. Яблоник, Количественный спектральный анализ магнитного сплава типа «Ални» и баббитов Б-16 и Б-83 методом контактно-электроискрового переноса, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

И. Л. Сахарнова, Х. И. Зильберштейн, О. Н. Никитина, М. М. Пирютко и Т. П. Евтушенко, Спектральный анализ кремния высокой частоты, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

Н. Г. Исаев, К усовершенствованию спектрального метода определения водорода в титановых сплавах, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

В. Н. Вовк и И. Г. Савич, Экспресс-анализ сталей на макете фотоэлектрической установки конструкции ГОИ, Заводск. лаборатория, *8*, 969 (1959).

И. М. Веселовская, Экспресс-анализ мартеновских шлаков на приборе ФЭС-1, Заводск. лаборатория, 8, 981 (1959).

Т. В. Коваленко, Использование прибора ФЭС-1 для анализа газов в металлах, Заводск. лаборатория, *12* (1959).

А. В. Иогансен, Определение открытых цепочек $-(CH_2)_n$ различной длины по инфракрасным спектрам поглощения, Заводск. лаборатория, *3*, 302 (1959).

А. В. Иогансен, Л. Г. Зеленская, Количественное определение продуктов производства капролактама на инфракрасном спектрометре ИКС-12, Заводск. лаборатория, *3*, 299 (1959).

Н. К. Рудневский и В. В. Жарков, Применение количественного молекулярного спектрального анализа на некоторых стадиях производства фенола и ацетона, Заводск. лаборатория, *3*, 297 (1959).

Я. И. Герловин и П. В. Слободская, Повышение чувствительности оптико-акустического метода газового анализа путем применения кювет с многократным прохождением радиации, Заводск. лаборатория, *3*, 303 (1959).

Д. И. Цеховольская, Т. А. Заварицкая, Г. С. Денисов и В. М. Чулановский, Применение инфракрасной спектроскопии к анализу четыреххлористого титана, Заводск. лаборатория, *3*, 300 (1959).

А. И. Финкельштейн, Ц. Н. Рогинская, П. Н. Балабанова, Ф. Л. Молочевская, А. М. Фишер и Г. П. Мачин, Спектрофотометрические методы анализа органических соединений в химической промышленности, Заводск. лаборатория, *8*, 932 (1959).

М. Э. Брицке и И. А. Буровой, Автоматический пламенный спектрофотометр, Цветные металлы, *9* (1958).

Г. И. Кибисов и М. И. Резвова, Спектральный количественный анализ веществ методом вдувания, Инж-физ. ж., *6*, 47 (1959).

Г. В. Овечкин, Метод учета влияния третьей компоненты на относительную интенсивность аналитической пары линий, Инж.-физ. ж., 2, 54 (1959).

В. В. Королев и Э. Е. Вайнштейн, Применение импульсного источника возбуждения спектров для повышения точности спектрального анализа силикатов, Ж. аналит. химии, **13**, 627 (1958).

О. П. Семенова, К вопросу о влиянии третьих элементов на результаты количественного спектрального анализа, Научные доклады Высш. школы, (1960).

Я. Д. Райхбаум, Влияние химического состава проб на интенсивность линий при спектральном анализе руд, Изв. Высш. школы. Физика, *3* (1959).

И. Н. Плаксин и В. Н. Солнышкин, Инфракрасные спектры реагентов для флотации угля, Докл. АН СССР, **124**, 153 (1959).

Б. З. Волчек, Изучение набухания капрона с помощью поляризованного инфракрасного света, Ж. техн. физ. (1960).

Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов, С. С. Поляк, Ю. Д. Цветнов и В. В. Воеводский, О некоторых закономерностях в спектрах электронного парамагнитного резонанса алкильных радикалов, Оптика и спектроскопия, 6, 564 (1959).

Ю. Н. Молин и Ю. Д. Цветков, Об изменении формы линии электронного парамагнитного резонанса с температурой в радикалах перекисного типа, Ж. физ. хим., **33**, 1668 (1959).

Д. С. Горбенко-Германов и Р. А. Зенкова, Т. Л. Болотина, Метод количественного определения кристаллизационной воды в некоторых кристаллогидратах по их спектрам поглощения в ближней инфракрасной области (0,8—2,5 μ), Ж. аналит. хим., **13**, 590 (1958).

Д. Б. Гуревич, В. К. Прокофьев и Ю. А. Снигирев, Фотоэлектрические приборы для регистрации спектров свечения кратковременных процессов. Тр. комиссии по пирометрии при ВНИИМ, сб. I, стр. 51.—Изд. ВНИИМ, 1958.

И. Б. Боровский, Рентгеноспектральный анализ, Усп. физ. наук, 68, 81 (1959).

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ XII ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

(Продолжение, см. № 9 за 1959 г.)

Б. Ле. Некоторые итоги спектрального исследования индивидуального углеводородного состава нефтей Татарии 1174

В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин и С. А. Ухолин. Анализ углеводородных смесей по спектрам комбинационного рассеяния света 1177

А. Н. Кислинский и А. А. Петров. Спектры комбинационного рассеяния некоторых углеводородов C_{24} 1179

С. Минц и З. Кэнцкий. Исследование водных растворов азотнокислого уранила методом комбинационного рассеяния света 1182

С. Минц и С. Осецкий. Исследование растворов хлористого цинка в метаноле методом комбинационного рассеяния света 1184

С. В. Маркова и П. А. Бажулин. Определение коэффициентов инфракрасного поглощения CH_2-групп в дициклических соединениях 1186

Е. И. Покровский. Определение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний C — H в инфракрасном спектре 1189

А. Ф. Мальнев, В. Т. Скляр, И. М. Михлина, Г. А. Пучковская, Л. И. Шуляк и Е. Ф. Шевченко. Исследование состава высокомолекулярной углеводородной части нефтей Битковского месторождения при помощи инфракрасных спектров поглощения 1192

Е. А. Глебовская и Э. И. Максимов. Количественное определение CH_2-групп открытых цепей при помощи инфракрасных спектров поглощения 1194

Л. А. Казицина, Б. В. Локшин, Л. Л. Полстянко и А. П. Терентьев. Инфракрасные спектры некоторых внутрикомплексных соединений в области валентных колебаний NH. 1196

С. Г. Богомолов, М. Г. Быстрицкая и М. М. Кириллова. Характеристичность в ряду пиридина 1199

Л. Н. Пирожная и Г. С. Попова. Применение инфракрасной спектроскопии к изучению термостарения поливинилхлорида 1202

Г. С. Попова и Е. В. Шувалова. Сравнительное изучение фото- и термостарения ацеталей поливинилового спирта методом инфракрасной спектроскопии 1205

Е. И. Покровский и М. В. Волькенштейн. Исследование изотактических полимеров при помощи инфракрасной спектроскопии 1208

Л. И. Тарутина. Использование инфракрасных спектров поглощения для изучения структурных изменений некоторых фторопластов, подвергнутых старению 1210

А. Ф. Постовская и А. С. Кузьминский. Исследование структурных превращений вулканизатов под действием минеральных кислот 1213

А. А. Петров и Т. В. Яковлева. Инфракрасные спектры и строение продуктов теломеризации диеновых углеводородов с галогенопроизводными . . . 1217

Н. А. Борисевич, Н. И. Макаревич, А. М. Прима, И. И. Бардышев и Е. А. Черчес. Идентификация смоляных кислот по их инфракрасным спектрам . . . 1219

Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков и И. Н. Ермоленко. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных 1222

М. О. Буланин. Анализ изотопного состава дейтероорганических соединений при помощи инфракрасных спектров поглощения 1224

А. А. Петров и Т. В. Яковлева. Инфракрасные спектры и строение продуктов присоединения различных веществ к винилацетиленовым углеводородам 1226

Н. К. Рудневский и Н. Н. Вышинский. Молекулярный спектр гексаэтилдисвинца и определение его концентрации в тетраэтилсвинце 1228

Б. И. Сухоруков и А. И. Финкельштейн. Спектрофотометрический анализ по методу «нулевой гетерохроматической точки» 1230

М. С. Козырева. Исследование процесса старения касторового масла при помощи спектров поглощения 1233

В. И. Малышев и С. Г. Раутиан. Вакуумный двухлучевой дифракционный спектрофотометр для инфракрасной области 1237

Н. С. Голяндин, И. Г. Птицына, И. И. Решина и И. Л. Сакин. Инфракрасные спектрометры ИКС-14 и ИКС-12. 1240

А. Ф. Мальнев и Г. А. Пучковская. Вакуумный инфракрасный спектрометр для заводского контроля и определение масла в нефтепродуктах по спектрам поглощения 1244

А. Ф. Мальнев, М. П. Есельсон и Л. С. Кременчугский. Измерительное устройство к инфракрасному спектрометру 1246

К. С. Ляликов, И. Н. Белоногова, К. Е. Мелешко, И. В. Семенченко и А. П. Харченко. Новая аппаратура и методика для изучения спектров отражения земной поверхности 1247

(Окончание см. на 3-ей стр. обложки)

А. В. Суворов, С. А. Шукарев и Г. И. Новиков. О возможности молекулярного спектрального анализа паров в широком температурном интервале 1248
А. М. Кусаков и М. В. Шишкина. Спектры поглощения углеводородов ряда индана в ближней ультрафиолетовой области 1251
И. Я. Качкурова, Л. С. Полак, А. В. Топчиев и Н. Я. Черняк. Изучение радиолиза алканов при помощи ультрафиолетовых и инфракрасных спектров 1253
В. Т. Скляр и А. П. Лизогуб. Исследование состава ароматической части керосино-газойлевой фракции долинской нефти по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области 1256
В. М. Вадимов. Опыт применения молекулярного спектрального анализа в бактериологии и иммунологии 1260
Н. Н. Бубнов, Ю. А. Сорокин, С. П. Солодовников и В. М. Чибрикин. Исследование производных дибензолхрома методом электронного парамагнитного резонанса 1263
Н. Н. Бубнов, В. Ф. Цепалов и В. Я. Шляпинтох. Спектры электронного парамагнитного резонанса семихинона эозина и живого листа 1265
А. Г. Семенов. Разработка серийного магнитного радиоспектрографа повышенной чувствительности типа ЭПР-2 ИХФ 1267
Р. В. Зелинский, В. П. Колобков и И. И. Резникова. Связь вероятности перехода в метастабильное состояние сложных органических молекул со спектральным составом излучения 1269
Перечень работ, доложенных на XII Всесоюзном совещании по спектроскопии, публикуемых в других журналах 1273

Цена 12 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1960 ГОД НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Названия журналов	Номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	272—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Физика твердого тела	12	150	75
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	135	67—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика	6	75	37—50
Прикладная математика и механика	6	117	58—50
Радиотехника и электроника	12	165	82—50

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях и в учреждениях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10.

«АКАДЕМКНИГА»